



**Joana Rita Alves Vieira**

Licenciada em Engenharia Química e Bioquímica

## **Aplicação de Zeólitos e outros Catalisadores Ácidos para a Produção de Combustíveis Líquidos a partir de Plásticos Recicláveis**

Dissertação para a obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Prof. Doutor Francisco Manuel da Silva Lemos, Prof.  
Associado, IST/UTL

Co-Orientador: Prof<sup>a</sup>. Doutora Isabel Maria de Figueiredo Ligeiro da  
Fonseca, Prof<sup>a</sup>. Auxiliar, FCT/UNL

Júri:

Presidente: Prof<sup>a</sup>. Doutora Ana Maria Martelo Ramos

Arguente: Doutora Inês Alexandra Morgado do Nascimento Matos

Vogais: Prof. Doutor Francisco Manuel da Silva Lemos

Prof<sup>a</sup>. Doutora Isabel Maria de Figueiredo Ligeiro da Fonseca



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Novembro de 2011**



# **Aplicação de zeólitos e outros catalisadores ácidos para a produção de combustíveis líquidos a partir de plásticos recicláveis**

Joana Rita Alves Vieira

Novembro de 2011

---



Aplicação de zeólitos e outros catalisadores ácidos para a produção de combustíveis líquidos a partir de plásticos recicláveis

Copyright © Novembro de 2011

Joana Rita Alves Vieira, FCT/UNL e UNL

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou em forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.



## Agradecimentos

Quero começar por agradecer ao Professor Francisco Lemos, à Professora Amélia Lemos e à Professora Isabel Fonseca pela vossa simpatia, pela disponibilidade que sempre tiveram para me auxiliar no que precisasse, pelos conhecimentos que me transmitiram e, principalmente, pela oportunidade que me deram de poder trabalhar num tema tão interessante como é este, um tema da sociedade moderna.

Aos colegas com quem partilhei o laboratório durante estes longos meses de trabalho, um muito obrigada do fundo do meu coração! À Anabela pela ajuda que me deu. À Paloma, à Maja, ao Leano e ao João Pedro pela simpatia. À Cristina que, por termos partilhado o mesmo tema, tornou-se uma pessoa fundamental na discussão e realização de certas experiências. E, por último, à Raquel, pela sua grande amizade e por ter estado comigo no laboratório todo este tempo, pelos momentos de desabafo e pelas gargalhadas, pela sua boa disposição e ombro amigo, com quem sei que posso sempre contar!

Aos meus pais, Maria do Carmo e Fernando, pela paciência que tiveram comigo quando estava cansada, pelo apoio incondicional que me deram durante estes meses, a motivação para continuar a lutar por aquilo que acredito, o carinho e o amor que sempre me deram. Sem vocês não seria possível ter atingido os meus objectivos e chegar a este ponto da minha vida. A vocês, um muito obrigada! Deram-me muita força para nunca desistir daquilo que acredito e ambiciono!

Ao meu Amor, Jorge, pela paciência que teve ao longo deste tempo para ouvir as minhas lamúrias, o apoio incondicional que me deu, a força, a coragem, as palavras amigas de motivação, o afecto, o carinho e, principalmente, o amor! Tudo isto foi, sem sombra de dúvidas, importantíssimo para ter chegado onde cheguei e ter ultrapassado este grande desafio! A ti, meu Amor, agradeço-te com todo o meu coração!

Aos meus avós, irmãos e amigos e à família do meu namorado, que sempre me motivaram, encorajaram e apoiaram. Um muito obrigada para todos vocês!

Todos tiveram um papel diferente no decorrer deste trabalho. Mas todos foram fundamentais para chegar onde cheguei! Ficar-vos-ei eternamente grata e relembrei este momento para o resto da minha vida!





## Resumo

Este trabalho teve como principais objectivos estudar a degradação térmica e catalítica de várias amostras de polietileno de baixa densidade (PEBD), com e sem aditivos, e caracterizar os zeólitos utilizados.

Na degradação térmica e catalítica, utilizou-se o zeólito Beta Cp814E (Si/Al = 25), sendo este posteriormente permutado com três soluções de nitrato de sódio de diferentes concentrações de forma a obter catalisadores de acidez variada e permitir a análise da influência deste parâmetro na actividade catalítica.

Os zeólitos preparados permitiram aumentar a velocidade de reacção da degradação dos vários polímeros, reduzindo assim a temperatura de degradação.

Verificou-se que a actividade aumenta com a acidez do zeólito, sendo o mais activo o catalisador Beta CP814E original.

Entre todos os polímeros estudados, o PEBD 1970C é o que se degrada a menores temperaturas, obtendo-se uma percentagem mais elevada de produtos na gama C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>.

*Palavras-Chave:* Degradação Térmica; Degradação Catalítica; Zeólito Beta CP814E; PEBD.

---



## Abstract

The main objectives of this work are to study thermal and catalytic degradation on several samples of low density polyethylene (LDPE), with and without additives, and to perform a characterization of all zeolites that were used.

In thermal and catalytic degradation, it was used zeolite Beta CP814E (Si/Al = 25), that was posteriorly exchanged with three sodium nitrate solutions with different concentration so as to vary the acidity of the zeólitos and allow the study of the importance of this parameter on the catalytic activity.

The prepared zeolites that were used increased reaction rate of degradation of all polymers, decreasing degradation temperature.

It was verified that the activity increases with zeolite acidity, and the more active was Beta CP814E catalyst.

Among all polymers that were studied, LDPE 1970C is the one that degrades at lower temperatures, resulting in a higher percentage of products in the range C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>.

*Keywords:* Thermal degradation; Catalytic degradation; Zeolite Beta CP814E; LDPE.

---



## Índice

Agradecimentos .....	v
Resumo.....	vii
Abstract .....	ix
Índice .....	xi
Índice de figuras .....	xv
Índice de tabelas .....	xvii
Lista de abreviaturas, siglas e símbolos .....	xix
1. Motivação e objectivos .....	1
2. Introdução.....	3
2.1. Polímeros.....	3
2.1.1. Classificação dos polímeros.....	4
2.1.2. Plásticos .....	5
2.1.3. Tipos de Plásticos .....	6
2.1.4. Plásticos com aditivos .....	7
2.1.5. Polietileno .....	8
2.1.5.1. Polietileno de baixa densidade (PEBD) .....	9
2.1.6. Enquadramento histórico dos materiais plásticos.....	10
2.1.7. Produção e consumo.....	11
2.1.8. Impacto económico e ambiental dos resíduos plásticos.....	15
2.1.9. Processo de tratamento de resíduos – reciclagem.....	16
2.1.9.1. Categorias dos polímeros plásticos .....	18
2.2. Zeólitos como catalisadores .....	19
2.2.1. Estrutura dos zeólitos .....	20
2.2.2. Zeólito Beta (BEA) .....	21
2.2.3. Enquadramento histórico .....	23
2.2.4. Catálise.....	23
2.2.4.1. Catálise ácida por zeólitos.....	25
2.2.4.2. Acidez dos zeólitos.....	26
2.2.5. Desactivação dos catalisadores – Formação de coque.....	26

2.3.	Despolimerização .....	28
2.3.1.	Pirólise .....	28
2.3.2.	Mecanismos de reacção.....	30
2.3.2.1.	Cracking térmico.....	30
2.3.2.2.	Cracking catalítico .....	30
2.3.2.3.	Cracking do polietileno .....	31
3.	Materiais e métodos .....	33
3.1.	Plásticos utilizados .....	33
3.2.	Catalisador utilizado.....	35
3.2.1.	Permuta iónica.....	35
3.2.1.1.	Procedimento utilizado .....	36
3.2.2.	Calcinação e hidratação.....	37
3.3.	Análise termogravimétrica e Calorimetria Diferencial de Varrimento (TGA/DSC) .....	38
3.3.1.	Equipamento .....	38
3.3.2.	Preparação de amostras .....	40
3.3.3.	Degradação térmica e catalítica .....	40
3.3.4.	Obtenção das linhas de base .....	41
3.3.5.	Desactivação .....	42
3.4.	Cromatografia gasosa (GC) – Análise de produtos .....	43
3.4.1.	Procedimento .....	43
3.5.	Técnicas de caracterização dos zeólitos utilizados .....	45
3.5.1.	Desorção a temperatura programada de amónia (NH <sub>3</sub> ) .....	45
3.5.1.1.	Procedimento .....	46
3.5.2.	Análise SEM .....	47
3.5.2.1.	Procedimento .....	48
3.6.	Análise química dos catalisadores.....	48
4.	Resultados e discussão.....	49
4.1.	Resultados obtidos no TGA/DSC .....	49
4.1.1.	PEBD 1970C .....	50
4.1.2.	PEBD 3235FG .....	51
4.1.3.	PEBD 2212FA .....	52
4.1.4.	PEBD 2221FG .....	53

---

4.1.5.	PEBD 2221F .....	54
4.1.6.	PEBD 2203F .....	55
4.1.7.	PEBD 2203FA .....	56
4.1.8.	Discussão dos resultados obtidos por TGA/GSC .....	57
4.2.	Modelo Cinético aplicado.....	58
4.2.1.	Resultados do modelo cinético .....	60
4.2.1.1.	PEBD 1970C .....	60
4.2.1.2.	PEBD 3235FG .....	62
4.2.1.3.	PEBD 2212FA .....	63
4.2.1.4.	PEBD 2221FG .....	65
4.2.1.5.	PEBD 2221F .....	66
4.2.1.6.	PEBD 2203F .....	68
4.2.1.7.	PEBD 2203FA .....	69
4.2.1.8.	Discussão .....	71
4.3.	Resultados do GC .....	72
4.3.1.	PEBD 1970C .....	72
4.3.2.	PEBD 3235FG .....	73
4.3.3.	PEBD 2212FA .....	73
4.3.4.	PEBD 2221FG .....	74
4.3.5.	PEBD 2221F .....	75
4.3.6.	PEBD 2203F .....	75
4.3.7.	PEBD 2203FA .....	76
4.3.8.	Discussão .....	77
4.4.	Caracterização dos Zeólitos.....	78
4.4.1.	TPD-NH <sub>3</sub> - Determinação da força dos centros ácidos .....	78
4.4.2.	Resultados obtidos .....	79
4.5.	Microscopia electrónica de varrimento (SEM).....	82
4.6.	Análise Química dos Zeólitos .....	84
5.	Conclusões.....	85
6.	Trabalho futuro .....	89
7.	Bibliografia .....	91
8.	Anexos.....	95

---

8.1.	Ficha de Segurança do Zeólito Beta CP814E .....	95
8.2.	Tempos de retenção do GC.....	99
8.3.	Curvas de desconvolução .....	100



## Índice de figuras

FIGURA 2. 1 – CONVERSÃO DE UM MONÓMERO M EM POLÍMERO [FONTE:[2]] .....	3
FIGURA 2. 2 - FORMA GERAL DE REPRESENTAÇÃO DA CADEIA POLIMÉRICA DO POLIPROPILENO (FONTE: [2]) .....	3
FIGURA 2. 3 - ESQUEMA REPRESENTATIVO DE PLÁSTICO: A) TERMOPLÁSTICO; B) TERMOENDURECÍVEL (FONTE: [6]) .....	5
FIGURA 2. 4 - ESTRUTURA QUÍMICA DO POLIETILENO NA SUA FORMA MAIS SIMPLES [FONTE [9]] .....	8
FIGURA 2. 5 - REPRESENTAÇÃO DA CADEIA MOLECULAR DO PEAD [FONTE [11]] .....	8
FIGURA 2. 6 - REPRESENTAÇÃO DA CADEIA MOLECULAR DO PEBD [FONTE [11]] .....	9
FIGURA 2. 7 - PRODUÇÃO MUNDIAL DE PLÁSTICOS DESTES 1950 ATÉ 2009 (FONTE: PEMRG) .....	12
FIGURA 2. 8 - PRODUÇÃO MUNDIAL DE PLÁSTICOS EM 2009 (FONTE: PEMRG) .....	12
FIGURA 2. 9 - PROCURA DE PLÁSTICOS NA EUROPA ENTRE 2007 E 2009 (KTON) (FONTE: PEMRG) .....	13
FIGURA 2. 10 - PROCURA DE PLÁSTICOS NA EUROPA POR SECTORES, EM 2009 .....	13
FIGURA 2. 11 - PROCURA DE PLÁSTICOS NA EUROPA, POR TIPO DE RESINA, EM 2009 (FONTE: PEMRG) .....	14
FIGURA 2. 12 - PROCURA DE PLÁSTICOS NA EUROPA POR TIPO, EM 2007- 2009 (KTON) (FONTE: PEMRG) .....	14
FIGURA 2. 13 - UNIDADE PRIMÁRIA DE CONSTRUÇÃO (PBU): $[\text{SiO}_4]^{4-}$ OU $[\text{AlO}_4]^{5-}$ [FONTE: [26]] .....	20
FIGURA 2. 14 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA CONSTRUÇÃO DA REDE DOS ZEÓLITOS .....	20
FIGURA 2. 15 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS POLIMORFOS QUE CONSTITUEM O BEA .....	22
FIGURA 2. 16 - ESTRUTURA DOS ANÉIS DO ZEÓLITO BETA .....	22
FIGURA 2. 17 - ESQUEMA DO ZEÓLITO BETA .....	22
FIGURA 2. 18 - ESQUEMA GENÉRICO DE UM PROCESSO QUÍMICO (FONTE: [28]) .....	24
FIGURA 2. 19 - CENTROS ÁCIDOS DE BRØNSTED E DE LEWIS NA REDE DOS ZEÓLITOS [FONTE: [42]] .....	26
FIGURA 2. 20 – QUEBRA ALEATÓRIA DA MOLÉCULA DE POLIETILENO [38] .....	28
FIGURA 2. 21 – MECANISMO RADICALAR DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DO POLIETILENO .....	32
FIGURA 3. 1 – ESQUEMA DOS PASSOS DE PERMUTA IÔNICA .....	36
FIGURA 3. 2 – FORNO DE CALCINAÇÃO .....	37
FIGURA 3. 3 – DSC/TGA ( <i>TA INSTRUMENTS® - SDT 2960</i> ) .....	38
FIGURA 3. 4 – PORMENOR DOS PRATOS DO TGA/DSC: A) VAZIOS; B) COM OS CADINHOS DE QUARTZO .....	39
FIGURA 3. 5 - GRÁFICO QUE SE OBTÉM NO FINAL DO 1º CICLO FEITO NO TG/DSC .....	39
FIGURA 3. 6 – PERFIL DE TEMPERATURAS DO 1º CICLO .....	40
FIGURA 3. 7 – MONTAGEM DE RECOLHA DO GÁS E GÁS RECOLHIDO .....	41
FIGURA 3. 8 – PERFIL DE TEMPERATURAS DO 2º CICLO .....	41
FIGURA 3. 9 – PERFIL DE TEMPERATURAS DO 3º CICLO .....	42
FIGURA 3. 10 – FOTOGRAFIA DO APARELHO DE CROMATOGRAFIA GASOSA .....	44
FIGURA 3. 11 – ESQUEMA DO SCHLENKE .....	46
FIGURA 3. 12 – BANHO PARA EVAPORAÇÃO DA AMÔNIA .....	46
FIGURA 3. 13 – PERFIL DE TEMPERATURAS DO TPD .....	47
FIGURA 4. 1 - FLUXO DE CALOR CORRIGIDO OBTIDO NA DEGRADAÇÃO TÉRMICA/CATALÍTICA DO PEBD 1970C .....	50
FIGURA 4. 2 - FRACÇÃO MÁSSICA OBTIDA NO CRACKING TÉRMICO/CATALÍTICO DO PEBD 1970C .....	50
FIGURA 4. 3 - FLUXO DE CALOR CORRIGIDO OBTIDO NA DEGRADAÇÃO TÉRMICA/CATALÍTICA DO PEBD 3235FG .....	51
FIGURA 4. 4 - FRACÇÃO MÁSSICA OBTIDA NO CRACKING TÉRMICO/CATALÍTICO DO PEBD 3235FG .....	51
FIGURA 4. 5 - FLUXO DE CALOR CORRIGIDO OBTIDO NA DEGRADAÇÃO TÉRMICA/CATALÍTICA DO PEBD 2212FA .....	52
FIGURA 4. 6 - FRACÇÃO MÁSSICA OBTIDA NO CRACKING TÉRMICO/CATALÍTICO DO PEBD 2212FA .....	52
FIGURA 4. 7 - FLUXO DE CALOR CORRIGIDO OBTIDO NA DEGRADAÇÃO TÉRMICA/CATALÍTICA DO PEBD 2221FG .....	53
FIGURA 4. 8 - FRACÇÃO MÁSSICA OBTIDA NO CRACKING TÉRMICO/CATALÍTICO DO PEBD 2221FG .....	53

FIGURA 4. 9 - FLUXO DE CALOR CORRIGIDO OBTIDO NA DEGRADAÇÃO TÉRMICA/CATALÍTICA DO PEBD 2221F .....	54
FIGURA 4. 10 - FRACÇÃO MÁSSICA OBTIDA NO CRACKING TÉRMICO/CATALÍTICO DO PEBD 2221F .....	54
FIGURA 4. 11 - FLUXO DE CALOR CORRIGIDO OBTIDO NA DEGRADAÇÃO TÉRMICA/CATALÍTICA DO PEBD 2203F .....	55
FIGURA 4. 12 - FRACÇÃO MÁSSICA OBTIDA NO CRACKING TÉRMICO/CATALÍTICO DO PEBD 2203F .....	55
FIGURA 4. 13 - FLUXO DE CALOR CORRIGIDO OBTIDO NA DEGRADAÇÃO TÉRMICA/CATALÍTICA DO PEBD 2203FA ....	56
FIGURA 4. 14 - FRACÇÃO MÁSSICA OBTIDA NO CRACKING TÉRMICO/CATALÍTICO DO PEBD 2203FA .....	56
FIGURA 4. 15 - AJUSTE AOS VALORES EXPERIMENTAIS POR APLICAÇÃO DO MODELO CINÉTICO PARA O PEBD 1970C: A) DEGRADAÇÃO TÉRMICA; B) H-BETA CP814E_21; C) H-BETA CP814E_11; D) H-BETA CP814E_10.5; E) BETA CP814E.....	61
FIGURA 4. 16 - AJUSTE AOS VALORES EXPERIMENTAIS POR APLICAÇÃO DO MODELO CINÉTICO PARA O PEBD 3235FG: A) DEGRADAÇÃO TÉRMICA; B) H-BETA CP814E_21; C) H-BETA CP814E_11; D) H-BETA CP814E_10.5; E) BETA CP814E. ....	62
FIGURA 4. 17 - AJUSTE AOS VALORES EXPERIMENTAIS POR APLICAÇÃO DO MODELO CINÉTICO PARA O PEBD 2212FA: A) DEGRADAÇÃO TÉRMICA; B) H-BETA CP814E_21; C) H-BETA CP814E_11; D) H-BETA CP814E_10.5; E) BETA CP814E .....	64
FIGURA 4. 18 - AJUSTE AOS VALORES EXPERIMENTAIS POR APLICAÇÃO DO MODELO CINÉTICO PARA O PEBD 2212FG: A) DEGRADAÇÃO TÉRMICA; B) H-BETA CP814E_21; C) H-BETA CP814E_11; D) H-BETA CP814E_10.5; E) BETA CP814E. ....	65
FIGURA 4. 19 - AJUSTE AOS VALORES EXPERIMENTAIS POR APLICAÇÃO DO MODELO CINÉTICO PARA O PEBD 2221F: A) DEGRADAÇÃO TÉRMICA; B) H-BETA CP814E_21; C) H-BETA CP814E_11; D) H-BETA CP814E_10.5; E) BETA CP814E.....	67
FIGURA 4. 20 - AJUSTE AOS VALORES EXPERIMENTAIS POR APLICAÇÃO DO MODELO CINÉTICO PARA O PEBD 2203F: A) DEGRADAÇÃO TÉRMICA; B) H-BETA CP814E_21; C) H-BETA CP814E_11; D) H-BETA CP814E_10.5; E) BETA CP814E .....	68
FIGURA 4. 21 - AJUSTE AOS VALORES EXPERIMENTAIS POR APLICAÇÃO DO MODELO CINÉTICO PARA O PEBD 2203FA: A) DEGRADAÇÃO TÉRMICA; B) H-BETA CP814E_21; C) H-BETA CP814E_11; D) H-BETA CP814E_10.5; E) BETA CP814E .....	70
FIGURA 4. 22 - RESULTADOS DA ANÁLISE DE GC DO PEBD 1970C.....	72
FIGURA 4. 23 - RESULTADOS DA ANÁLISE DE GC DO PEBD 3235FG .....	73
FIGURA 4. 24 - RESULTADOS DA ANÁLISE DE GC DO PEBD 2212FA.....	73
FIGURA 4. 25 - RESULTADOS DA ANÁLISE DE GC DO PEBD 2221FG .....	74
FIGURA 4. 26 - RESULTADOS DA ANÁLISE DE GC DO PEBD 2221F .....	75
FIGURA 4. 27 - RESULTADOS DA ANÁLISE DE GC DO PEBD 2203F .....	75
FIGURA 4. 28 - RESULTADOS DA ANÁLISE DE GC DO PEBD 2203FA.....	76
FIGURA 4. 29 - TERMOGRAMAS OBTIDOS POR TPD-NH <sub>3</sub> .....	79
FIGURA 4. 30 - DISTRIBUIÇÃO DA FORÇA ÁCIDA DOS CENTROS ÁCIDOS DOS CATALISADORES .....	81
FIGURA 4. 31 – SEM (AMPLIAÇÃO DE 500 VEZES): A) BETA CP814E; B) H-BETA CP814E_21 .....	82
FIGURA 4. 32 – SEM (AMPLIAÇÃO DE 2.500 VEZES): A) BETA CP814E; B) H-BETA CP814E_21 .....	82
FIGURA 4. 33 – SEM (AMPLIAÇÃO DE 10.000 VEZES): A) BETA CP814E; B) H-BETA CP814E_21 .....	83
FIGURA 4. 34 – SEM (AMPLIAÇÃO DE 20.000 VEZES): A) BETA CP814E; B) H-BETA CP814E_21 .....	83
FIGURA 8. 1 - DESCONVOLUÇÃO DOS RESULTADOS DE TPD PARA O ZEÓLITO BETA CP814E .....	100
FIGURA 8. 2 - DESCONVOLUÇÃO DOS RESULTADOS DE TPD PARA O ZEÓLITO H-BETA CP814E_10.5 .....	100
FIGURA 8. 3 - DESCONVOLUÇÃO DOS RESULTADOS DE TPD PARA O ZEÓLITO H-BETA CP814E_11 .....	101
FIGURA 8. 4 - DESCONVOLUÇÃO DOS RESULTADOS DE TPD PARA O ZEÓLITO H-BETA CP814E_21 .....	101

---

## Índice de tabelas

TABELA 2. 1 - EVOLUÇÃO HISTÓRICA DO USO DOS MATERIAIS (FONTE: [4]) .....	4
TABELA 2. 2 - PRINCIPAIS PLÁSTICOS POLIMÉRICOS (FONTE: [6]) .....	6
TABELA 2. 3 - DATAS IMPORTANTES DA HISTÓRIA DOS PLÁSTICOS [FONTE: [6]] .....	10
TABELA 2. 4 - DATAS IMPORTANTES DA HISTÓRIA DOS PLÁSTICOS [FONTE: [6]] .....	11
TABELA 2. 5 - CATEGORIAS DOS POLÍMEROS PLÁSTICOS [FONTE: [23]] .....	18
TABELA 2. 6 - DATAS IMPORTANTES DOS ZEÓLITOS SINTÉTICOS [FONTE: [27]] .....	23
TABELA 3. 1 – PROPRIEDADES DO PEBD 1970C .....	33
TABELA 3. 2 – PROPRIEDADES DO PEBD 3235FG .....	33
TABELA 3. 3 – PROPRIEDADES DO PEBD 2212FA .....	33
TABELA 3. 4 – PROPRIEDADES DO PEBD 2221FG .....	34
TABELA 3. 5 – PROPRIEDADES DO PEBD 2221F .....	34
TABELA 3. 6 – PROPRIEDADES DO PEBD 2203F .....	34
TABELA 3. 7 – PROPRIEDADES DO PEBD 2203FA .....	34
TABELA 3. 8 – PROPRIEDADES DO ZEÓLITO BETA CP814E .....	35
TABELA 3. 9 – PROPRIEDADES DO NITRATO DE SÓDIO, $\text{NaNO}_3$ .....	35
TABELA 3. 10 – DIMENSÕES MÉDIAS (APROXIMADAS) IMPORTANTES EM ANÁLISE MICROESTRUTURAL (FONTE[76])... ..	47
TABELA 4. 1 – TEMPERATURAS DE DEGRADAÇÃO E PERCENTAGENS DE COQUE DO PEBD 1970C .....	50
TABELA 4. 2 – TEMPERATURA DE DEGRADAÇÃO E QUANTIDADE DE COQUE FORMADO PARA O PEBD 3235FG .....	51
TABELA 4. 3 – TEMPERATURA DE DEGRADAÇÃO E QUANTIDADE DE COQUE FORMADO PARA O PEBD 2212FA .....	52
TABELA 4. 4 – TEMPERATURA DE DEGRADAÇÃO E QUANTIDADE DE COQUE FORMADO PARA O PEBD 2221FG .....	53
TABELA 4. 5 – TEMPERATURA DE DEGRADAÇÃO E QUANTIDADE DE COQUE FORMADO PARA O PEBD 2221F .....	54
TABELA 4. 6 – TEMPERATURA DE DEGRADAÇÃO E QUANTIDADE DE COQUE FORMADO PARA O PEBD 2203F .....	55
TABELA 4. 7 – TEMPERATURA DE DEGRADAÇÃO E QUANTIDADE DE COQUE FORMADO PARA O PEBD 2203FA .....	56
TABELA 4. 8 – PARÂMETROS CINÉTICOS OBTIDOS PARA O PEBD 1970C .....	61
TABELA 4. 9 – PARÂMETROS CINÉTICOS OBTIDOS PARA O PEBD 3235FG .....	63
TABELA 4. 10 – PARÂMETROS CINÉTICOS OBTIDOS PARA O PEBD 2212FA .....	64
TABELA 4. 11 – PARÂMETROS CINÉTICOS OBTIDOS PARA O PEBD 2221FG .....	66
TABELA 4. 12 – PARÂMETROS CINÉTICOS OBTIDOS PARA O PEBD 2221F .....	67
TABELA 4. 13 – PARÂMETROS CINÉTICOS OBTIDOS PARA O PEBD 2203F .....	69
TABELA 4. 14 – PARÂMETROS CINÉTICOS OBTIDOS PARA O PEBD 2203FA .....	70
TABELA 4. 15 – RAZÕES H/C E O/P E PERCENTAGEM DE AROMÁTICOS OBTIDOS PARA O PEBD 1970C .....	72
TABELA 4. 16 – RAZÕES H/C E O/P E PERCENTAGEM DE AROMÁTICOS OBTIDOS PARA O PEBD 3235FG .....	73
TABELA 4. 17 – RAZÕES H/C E O/P E PERCENTAGEM DE AROMÁTICOS OBTIDOS PARA O PEBD 2212FA .....	74
TABELA 4. 18 – RAZÕES H/C E O/P E PERCENTAGEM DE AROMÁTICOS OBTIDOS PARA O PEBD 2221FG .....	74
TABELA 4. 19 – RAZÕES H/C E O/P E PERCENTAGEM DE AROMÁTICOS OBTIDOS PARA O PEBD 2221F .....	75
TABELA 4. 20 – RAZÕES H/C E O/P E PERCENTAGEM DE AROMÁTICOS OBTIDOS PARA O PEBD 2203F .....	76
TABELA 4. 21 – RAZÕES H/C E O/P E PERCENTAGEM DE AROMÁTICOS OBTIDOS PARA O PEBD 2203FA .....	76
TABELA 4. 22 - VALORES DOS PARÂMETROS PARA APLICAÇÃO DA EQUAÇÃO DE HASHIMOTO .....	79
TABELA 4. 23 – ACIDEZ TOTAL DOS CATALISADORES UTILIZADOS .....	79
TABELA 4. 24 – NÚMERO RELATIVO DE CENTROS ÁCIDOS NOS CATALISADORES UTILIZADOS .....	80
TABELA 4. 25 – RESULTADOS OBTIDOS POR ANÁLISE QUÍMICA DOS ZEÓLITOS .....	84



## Lista de abreviaturas, siglas e símbolos

ABS – Acrilonitrilo/Butadieno/Estireno  
IZA – Associação Internacional dos Zeólitos (*International Zeolite Association*)  
Al – Alumina  
BEA – Beta  
COV – Compostos Orgânicos Voláteis  
EP – Epóxido  
FAU - Faujasite  
FCC – Cracking Catalítico Fluidizado  
FID – *Flame Ionization Detector*  
FTIR – Espectroscopia de Infravermelho  
GC – Cromatografia Gasosa  
GOV – Mistura de gasóleo de Vácuo  
GPL – Gás de Petróleo Liquefeito  
MAS-NMR – Ressonância Magnética Nuclear  
MFI – ZSM-5  
OCDE – Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico  
PA – Poliamida  
PE - Polietileno  
PEAB/PE-HD – Polietileno de alta densidade  
PEBD/PE-LD – Polietileno de baixa densidade  
PELBD/PE-LLD – Polietileno Linear de Baixa Densidade  
PEMRG – Plastics Europe Market Research Group  
PET – Politereftalato de etileno  
PF – Fenol-Formaldeído  
PIB – Produto Interno Bruto  
PIC – Código Plástico de Identificação (*Plastic Identification Code*)  
PP - Polipropileno  
PPMA – Polimetil Metracrilato  
PS – Poliestireno  
PUR – Poliuretano  
PVC – Cloreto de polivinilo  
PVC – Cloreto de Polivinilo  
SCR – Redução Catalítica Selectiva (*Selective Catalytic Reduction*)  
SAN – Estireno/acrilonitrilo  
SEM – Microscopia Electrónica de Varrimento (*Scanning Electron Microscope*)  
Si – Silício  
TEM – Espectroscopia Electrónica de Transmissão

TGA/DSC – Análise Termogravimétrica e Calorimetria Diferencial de Varrimento

TPD-NH<sub>3</sub> – Desorção a Temperatura Programada

PBU – Unidade Primária de Construção (*Primary Building Units*)

SBU – Unidades Secundárias de Construção (*Secondary Building Units*)

XPS – Espectroscopia Fotoelectrónica de Raio-X

XRD – Difraccção de Raio-X

## 1. Motivação e objectivos

Nos últimos anos, a quantidade de plásticos enviados para aterros e para incineração tem aumentado bastante, tendo impacto a nível ambiental. Os plásticos levam centenas de anos a degradarem-se na natureza e com a incineração não há verdadeira reutilização dos produtos incinerados, se bem que haja algum aproveitamento energético destes resíduos, de baixo ou nenhum valor acrescentado.

Além disso, o facto de se saber que as fontes de petróleo são finitas e que, mais tarde ou mais cedo, vão acabar, contribuiu bastante para o desenvolvimento deste estudo como forma de aproveitar este resíduo escasso

Desde há uns anos a esta parte, vários estudos à escala laboratorial têm sido feitos sobre a degradação de plásticos, por aplicação de diferentes catalisadores. Com o principal objectivo de encontrar uma maneira alternativa de obter combustíveis líquidos complementares aos combustíveis fósseis produzidos directamente a partir do petróleo, fazem-se estudos para otimizar os processos e os parâmetros de degradação térmica e catalítica. Nestes estudos, são utilizados vários tipos de plásticos.

Este trabalho foi realizado com o objectivo de avançar um pouco mais com estas investigações, utilizando vários tipos de polietilenos de baixa densidade (PEBD) e um zeólito do tipo Beta CP814E, modificando a sua força ácida.

O principal objectivo deste trabalho é ver se a utilização do zeólito Beta é eficaz na degradação catalítica destes vários tipos de polietileno e se a presença dos aditivos têm alguma influência no decorrer do processo e no desempenho dos catalisadores.





## 2. Introdução

### 2.1. Polímeros

A palavra “polímero” deriva das palavras gregas *polí*, que significa “muitos”, e *mero*, que significa “partes”. Um polímero não é mais do que uma molécula grande que resulta a partir de um grande número de moléculas mais pequenas, designadas de macromoléculas. Essas moléculas grandes podem ter vários tipos de conformações: lineares, ligeiramente ramificadas ou muito ramificadas. No caso de serem moléculas muito ramificadas, a estrutura desenvolve-se numa grande rede tridimensional. [1]

Assim, pode-se dizer que *macromolécula* é um termo geral onde se enquadram todas as moléculas de tamanho elevado e *polímero* é um termo específico utilizado para moléculas grandes formadas por repetições de estruturas pequenas.

De uma forma geral, a conversão de um monómero M em polímero pode ser representado da seguinte forma:



Figura 2. 1 – Conversão de um monómero M em polímero [FONTE:[2]]

Como grande parte das moléculas têm pesos moleculares muito elevados, escrever a fórmula molecular seria inviável. Por isso, o polímero resultante é representado de uma forma simplificada por (Figura 2.2):

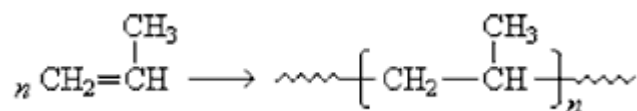


Figura 2. 2 - Forma geral de representação da cadeia polimérica do polipropileno (FONTE: [2])

ou, genericamente, como  $-\text{[M]}_n-$ . [2]

Normalmente, os polímeros são constituídos por átomos de carbono, hidrogénio, azoto, oxigénio, flúor e outros elementos não metálicos. A ligação química entre os átomos da cadeia polimérica é covalente, enquanto a ligação inter-cadeias é fraca (forças de dispersão), secundária e, geralmente, polar. Os materiais poliméricos são normalmente leves, isolantes eléctricos, flexíveis e apresentam boa resistência à corrosão e baixa resistência ao calor. [3]

Ao longo da História, o Homem tem desenvolvido uma vasta gama de polímeros sintéticos, tornando-os num factor importante de desenvolvimento científico e tecnológico da

nossa civilização actual. Na **Tabela 2.1** encontra-se um resumo da evolução histórica do uso de materiais, referindo todos os principais períodos da nossa História: [4]

**Tabela 2. 1 - Evolução histórica do uso dos materiais (FONTE: [4])**

Período	Materiais
<b>Idade da Pedra</b>	Madeira, pedra lascada, pedra polida
<b>Idade dos Metais</b>	Cobre, estanho, bronze, ferro, cerâmica
<b>Idade Antiga</b>	Vidro
<b>Idade Média</b>	Ligas metálicas
<b>Idade Moderna</b>	Cimento
<b>Idade Contemporânea</b>	Polímeros

### 2.1.1. Classificação dos polímeros

Desde os primórdios da nossa civilização que o ser humano utiliza materiais poliméricos para o seu desenvolvimento e bem-estar. Os polímeros são materiais essenciais à nossa existência, pois são constituintes importantes de alimentos (polissacarídeos, proteínas) e de todos os seres vivos (proteínas, ácidos polinucleicos, etc).

Podem ser, então, classificados como duas grandes categorias, com base na sua origem: [4]

- **Polímeros de origem não-petroquímica (naturais)**, como a celulose e os seus derivados, a borracha natural e os polímeros naturais (polissacarídeos e proteínas);
- **Polímeros de origem petroquímica (sintéticos)**, tais como os plásticos, os elastómeros e as fibras.

No entanto, é possível ainda separar os polímeros em três grupos, onde são separados segundo as suas respostas a tratamentos térmicos: [3]

- **Termoplásticos** – podem ser repetidamente deformados mecanicamente sempre que sejam reaquecidos. Assim, não só a deformação a quente de componentes é possível, mas também a reutilização de restos na produção, podendo ser reintroduzidos no processo de fabricação (reciclagem). Muitos polímeros termoplásticos são parcialmente cristalinos e alguns são totalmente amorfos. (Exemplos: polietileno, policloreto de vinila (PVC), polipropileno e poliestireno.)

- **Termorígidos** – são também materiais deformáveis plasticamente numa fase intermédia de fabricação. O produto final é duro e não amolece mais com o aumento da temperatura, o que torna impossível uma posterior conformação plástica. Actualmente, estes tipos de polímeros não são recicláveis. Apresentam uma estrutura completamente amorfa, isto é, não apresentam estrutura cristalina. (Exemplos: baquelite, resinas epoxídicas, poliésteres e poliuretanos.)

- **Elastómeros (borrachas)** – são também materiais deformáveis plasticamente, que se alongam elasticamente de maneira acentuada até à temperatura de decomposição, e têm a capacidade de manter estas características a baixas temperaturas. Os elastómeros são estruturalmente similares aos termoplásticos, isto é, são parcialmente cristalinos. (Exemplos: borracha natural, neopreno, borracha de estireno, borracha de butila e borracha de nitrila.)

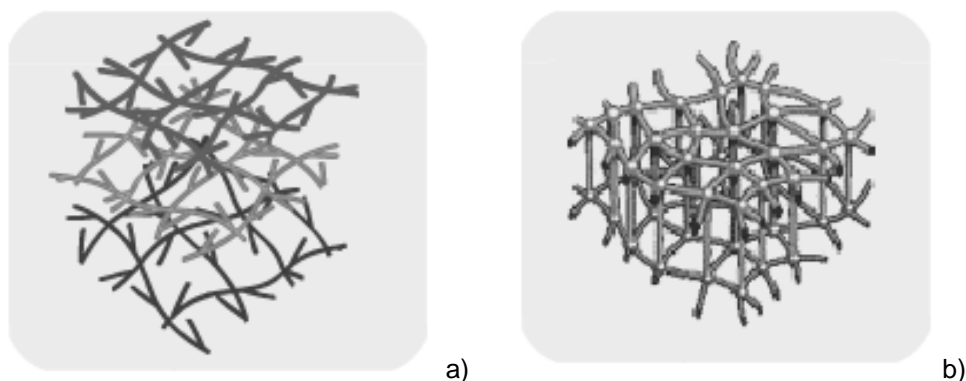
Os polímeros naturais e vegetais, tais como madeira, fibras têxteis, crinas e ossos, têm sido usados durante milénios. Por outro lado, o desenvolvimento dos plásticos modernos ocorreu principalmente depois de 1930, pois foi na altura em que surgiu a química orgânica. [3]

### 2.1.2. Plásticos

“Plástico” é o termo geral para uma larga gama de materiais sintéticos ou semi-sintéticos utilizados num vasto e crescente número de aplicações.

Deriva das palavras gregas *plastikos* - apto para moldagem, e *plastos* - moldado. Refere-se à capacidade que o material tem de ser moldado, prensado e enformado nas mais variadas formas [6].

Existem duas categorias de materiais plásticos, que já foram referidas anteriormente: os termoplásticos e os termoendurecíveis. A **Figura 2.3** representa um esquema do tipo de disposição da rede dos materiais: [6]



**Figura 2.3 - Esquema representativo de plástico: a) termoplástico; b) termoendurecível (FONTE: [6])**

### 2.1.3. Tipos de Plásticos

Apesar da palavra “plástico” sugerir apenas um material, há de facto várias centenas de diferentes plásticos poliméricos. Cada um tem uma combinação de propriedades que o torna adequado para aplicações específicas.

Os principais polímeros e algumas das suas aplicações apresentam-se na **Tabela 2.2**:

**Tabela 2. 2 - Principais plásticos poliméricos (FONTE: [6])**

Plástico	Utilização
<b>Poliétileno de Alta Densidade (PEAD)</b>	Contentores, brinquedos, protecções e membranas industriais, tubos de gás
<b>Politereftalato de Etileno (PET)</b>	Garrafas, fibras textéis, embalagem de alimentos
<b>Polipropileno (PP)</b>	Membranas, caixas de bateria, embalagens à prova de microondas, componentes automóveis, componentes eléctricos
<b>Polimetil metacrilato (PMMA)</b>	Folha transparente para qualquer tipo de tempo, isolantes eléctricos, unidades de casa de banho, componentes automóveis
<b>Poliestireno (PS)</b>	Aplicações eléctricas, isolantes térmicos, cassetes de fita, canecas, pratos, brinquedos
<b>Poliamida (PA)</b>	Membranas para embalagem de comida, tal como óleo e queijo, para aplicações de engenharia a altas temperaturas e fibras têxteis.
<b>Poliétileno de Baixa Densidade (PEBD)</b>	Paletes, membranas para agricultura, sacos, brinquedos, revestimentos, contentores, revestimentos e membranas de tubos
<b>Poliuretano (PUR)</b>	Revestimentos, acabamentos, almofadas, colchões, assentos de automóvel
<b>Epóxido (EP)</b>	Adesivos, componentes de automóveis, equipamento de desporto, barcos
<b>Estireno / acrilonitrilo (SAN)</b>	Aparelhos de moldagem
<b>Fenol-Formaldeído (PF)</b>	Adesivos, componentes de automóveis, componentes eléctricos
<b>Acrilonitrilo / butadieno / estireno (ABS)</b>	Aparelhos de moldagem

#### 2.1.4. Plásticos com aditivos

Os aditivos são incorporados nos plásticos para modificar as suas características. Há uma grande variedade de aditivos, com as mais diferentes funções. Porém, os mais utilizados na área de transformação são [7]:

- **Corantes** – substâncias orgânicas. Se forem de origem inorgânica, são denominados de pigmentos. São geralmente adquiridos em forma de grânulos de plásticos já incorporados da cor que se pretende.

- **Cargas** – são adicionadas aos plásticos para modificá-los, melhorando as suas características, ou para diminuir o seu custo. Uma grande variedade de materiais é utilizada como cargas, tais como serragem, mica, fibras de vidro, fibras de carbono, micro esferas de vidro, talco, etc.

- **Plastificantes** – são líquidos orgânicos com elevada temperatura de ebulição ou sólidos de baixa temperatura de fusão. São bastante usados no PVC e raramente são aplicados no polietileno.

- **Deslizantes** – são normalmente amidas que agem após a transformação do polímero num produto acabado – normalmente filmes. Os agentes deslizantes têm a capacidade de migrar para a superfície do produto e promover a sua lubrificação, reduzindo o atrito entre a superfície do plástico e outra superfície com a qual este esteja em contacto. Por exemplo, estes agentes deslizantes são importantes nas aplicações de empacotamento automático, onde o filme de polietileno de baixa densidade deve deslizar com facilidade durante a formação e a selagem da embalagem.

- **Estabilizadores** – são substâncias que se adicionam aos plásticos para prevenir a sua degradação quando exposto ao calor e à luz

- **Antioxidantes** – são substâncias que retardam o efeito do oxigénio sobre um plástico quando exposto ao calor e à luz. São frequentemente úteis no retardamento da degradação ou desenvolvimento de odor sob acção de aquecimento em contacto com o ar.

- **Antiblocantes** – a superfície lisa dos plásticos e a presença de outros aditivos podem dificultar a separação de duas folhas de filmes. Os agentes antiblocantes causam uma rugosidade nas superfícies dos filmes, reduzindo a área de contacto. Desta maneira, a separação e/ou abertura de filmes torna-se mais fácil. Os agentes antiblocantes são, normalmente, cargas minerais, como sílica natural ou sintética, carbonato ou talco que interferem, negativamente, nas propriedades ópticas dos produtos.

- **Retardantes de chama** – são agregados aos termoplásticos para conferir características de protecção contra o fogo, evitando a propagação da chama e de fumo. É muito utilizado na fabricação de fios e cabos.

- **Antiestáticos** – são utilizados para eliminar ou reduzir a carga de electricidade estática no produto final. O antiestático é aplicado em peças injectadas para evitar que o plástico atraia

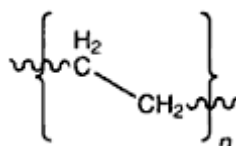
pó. Em embalagens, principalmente em empacotamento automático, é usado para evitar que o pó do produto embalado se deposite nas paredes, o que impede a perfeita soldagem do saco.

Neste trabalho prático, foram usados plásticos com três aditivos:

- Agente deslizante - Erucamida ( $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{CONH}_2$ )
- Agente antioxidante – Vitamina E
- Agente antiblocante – Talco

### 2.1.5. Polietileno

O polietileno (PE) foi descoberto em 1933 por Reginald Gibson e Eric Fawcett na *Imperial Chemical Industries* (ICI). Embora tenham passado mais de 70 anos desde a sua primeira produção, continua a ser um material muito promissor. O plástico utilizado é um polímero do etileno,  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  [8], e tem como fórmula geral:



**Figura 2. 4 - Estrutura química do polietileno na sua forma mais simples [FONTE [9]]**

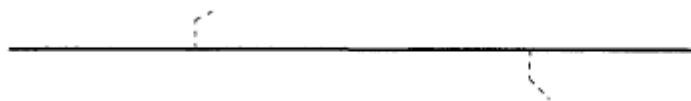
É produzido a elevadas temperaturas e pressões na presença de vários catalisadores, dependendo nas propriedades desejadas no produto final.

O PE é o polímero mais consumido em todo o mundo. É um material versátil que oferece uma elevada performance quando comparado com outros polímeros e materiais alternativos, tais como vidro, metal ou papel [8].

O polietileno é, de entre todos os plásticos, o que tem a estrutura mais conhecida. Assim, pode-se comparar a estrutura do polietileno de baixa densidade (PEBD) e o de alta densidade (PEAD):

#### ○ Polietileno de alta densidade

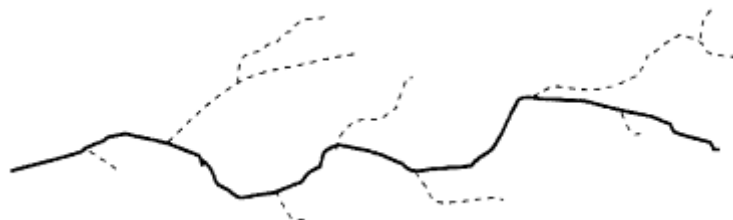
O polietileno de alta densidade (PEAD) (**Figura 2.5**) apresenta uma estrutura linear e uma grande cristalinidade. É mais rígido e mais resistente mecanicamente. Por isso, a aplicação de PEAD é mais orientada à moldagem por sopro e injeção [10]



**Figura 2. 5 - Representação da cadeia molecular do PEAD [FONTE [11]]**

- Polietileno de baixa densidade

O polietileno de baixa densidade (PEBD) (**Figura 2.6**) apresenta uma cadeia mais ramificada. As pequenas ramificações consistem em ramos de etil e butil, e estão frequentemente ligadas perto umas das outras. É poli-dispersivo em termos do seu peso molecular, das ramificações curtas e das ramificações longas [9].



**Figura 2. 6 - Representação da cadeia molecular do PEBD [FONTE [11]]**

Como neste trabalho apenas se utilizou o PEBD, este será abordado com mais detalhe.

#### 2.1.5.1. Polietileno de baixa densidade (PEBD)

O PEBD é um material semi-rígido e translúcido, e foi o primeiro dos polietilenos a ser desenvolvido. É utilizado inicialmente a temperaturas “normais” de operação. As suas propriedades são: rigidez, flexibilidade, resistência a químicos e ao tempo e têm baixa adsorção de água.

É resistente a solventes orgânicos à temperatura ambiente e à corrosão. A sua utilização não é aconselhada em situações de temperatura extrema e a sua baixa densidade confere-lhe baixa permeabilidade à humidade. O PEBD tem uma temperatura baixa de trabalho, uma superfície suave e uma baixa resistência à tensão. É um excelente material para as situações em que a resistência à corrosão é um factor importante [8].

As resinas de PEBD surgiram como uma família de produtos valiosos, combinando transparência com rigidez e densidade. São utilizadas em embalagens de comida, sacos, revestimentos, invólucros, etc. As resinas de PEBD oferecem esteticidade, printabilidade, força, resistência ao rasgo e elasticidade. Em áreas como a saúde e a higiene, as resinas de PEBD podem melhorar a eficiência dos processos [8].

As desvantagens do PEBD são a sua fragilidade, rigidez e as temperaturas de operação baixas, inflamabilidade, resistência baixa aos raios ultra-violeta, grande permeabilidade ao gás, particularmente ao CO<sub>2</sub>, e susceptibilidade a cracking de stress ambiental [8].

### 2.1.6. Enquadramento histórico dos materiais plásticos

Apesar de pensarmos nos plásticos como uma invenção recente, sempre houve “polímeros naturais”, tais como o âmbar, a carapaça das tartarugas e os chifres. Este polímeros comportam-se muitas vezes como plásticos fabricados e são normalmente utilizados para produzir materiais.

Algumas das datas mais marcantes na história dos plásticos estão evidenciadas na **Tabela 2.3:**

**Tabela 2. 3 - Datas importantes da história dos plásticos [FONTE: [6]]**

Ano	Acontecimento
<b>1862</b>	Alexander Parkes - Exibe o nitrato de celulose como o primeiro plástico do mundo.
<b>1870</b>	Irmãos Hyatt (Americanos) – Desenvolveram um processo com o nitrato de celulose, patenteado como celulóide.
<b>1907</b>	Leo Baekeland (químico Belga) – Desenvolveu o primeiro plástico sintético a ser patenteado - a baquelite (condensação de fenol e formaldeído)
<b>1912</b>	Fritz Klatte (químico alemão) - Descobriu princípios básicos para produção industrial do cloreto de polivinilo (PVC) e acetato de vinilo
<b>1913</b>	Dr. Jacques Edwin Brandenberger (têxtil Suíço) - descobriu o celofane (celulose) - material de acondicionamento, limpo, flexível e à prova de água.
<b>1920's</b>	Pela primeira vez, os plásticos não eram usados apenas pela sua funcionalidade mas também pela sua esteticidade.
<b>1922</b>	Hermann Staudinger (químico alemão) - Teoria base para a química dos polímeros - descobriu que os plásticos eram constituídos por moléculas gigantes (macromoléculas) e mostrou como é que uma molécula pequena consegue formar estruturas longas e encadeadas, designadas de polímeros.
<b>1927</b>	Waldo Semon (investigador americano) - Plastificou o cloreto de polivinilo (PVC) e converteu-o num material flexível para ser usado em variados fins.
<b>1930's</b>	Ocorreram dois desenvolvimentos importantes: aprendeu-se como produzir plásticos a partir do petróleo e houve uma melhoria na modelagem de injeção que foi completamente automatizada.
<b>1930</b>	Foi produzido comercialmente o primeiro plástico – o poliestireno.
<b>1935</b>	Wallace Carothers (companhia Du Pont) - Sintetizou pela primeira vez o nylon (poliamida). O polimetilmetacrilato (PMMA), foi usado na produção de coberturas para cockpit de aeronaves e outros tipos de protecção.
<b>1938</b>	Foi desenvolvida a primeira resina epoxi (Suíça), usada a nível da medicina e, devido às suas qualidades adesivas, como constituinte da cola.
<b>1940's</b>	2ª Guerra Mundial - implicou enorme avanço na capacidade de produção Europeia de plásticos Nylon – Foi posta em uso a primeira fibra totalmente feita pelo homem. Transformado em longos filamentos usados para tecer ou tricotar, utilizou-se para fazer tudo desde pára-quedas até meias de mulher. PVC - Começou a ser utilizado na produção de discos de gramofones.
<b>1950's</b>	Eric Fawcett e Reginald Gibson (químicos britânicos) – Inventaram o polietileno em 1933, mas foi só nesta década que começou a ser aplicado, graças a novos catalisadores que permitiram um preço mais baixo e processos de produção mais seguros. Como tem um elevado ponto de fusão, começou a ser utilizado para produzir caixotes de lixo, banheiras para bebés e recipientes para químicos. É também o material que está por de trás de um dos símbolos mais populares da vida urbana – a <u>tupperware</u> .



**Tabela 2. 4 - Datas importantes da história dos plásticos [FONTE: [6]]**

Ano	Acontecimento
<b>1956</b>	Poliéster não saturado com fibra de vidro – Começaram a ser usados em design de interior de carros e na produção de partes de carros e barcos.
<b>1960's</b>	Poliuretano molhado e acrílico transparente – Permitiram introduzir uma gama de novos produtos inovadores no mundo da moda (espumas moles e duras, etc). "Corrida ao espaço" - Os plásticos tiveram um papel importante na produção de componentes de naves espaciais. A sua leveza e versatilidade tornaram-nos em materiais cruciais para o sucesso da exploração espacial.
<b>1963</b>	Polipropileno moldado - Desenvolvimentos dos primeiros itens (pentes, espremedores de sumo e rolhas de garrafa).
<b>1970's</b>	Até esta década, os plásticos desempenharam um papel importante nos avanços da tecnologia. Na engenharia e na indústria computacional emergente, novos "super polímeros" começam a substituir os metais. Entre outras coisas, a natureza higiénica dos plásticos fizeram com que estes tivessem um uso cada vez mais importante na saúde.
<b>1973</b>	Primeira crise do petróleo - Leva à sua escassez e duplica o seu preço. Pela primeira vez, as atenções focaram-se na natureza finita das fontes de petróleo. Com o crescente reconhecimento da sua contribuição para reduzir o consumo de energia e do transporte, a produção de plásticos acelera.
<b>1980's</b>	Comunicação global – Foi possível devido à grande utilização dos plásticos. Computadores, cabos de fibra óptica e telefones utilizaram plásticos no seu design para conferir força, leveza, isolamento e flexibilidade. Meios de transporte – Utilizaram-se plásticos na sua produção, aumentando 11% entre 1974 e 1988. Aparecimento de super e hiper-mercados - Com a diminuição da compra de alimentos frescos, os plásticos começam a ser usados no fabrico de embalagens, tendo um papel importante na ajuda da manutenção da frescura dos produtos que são comprados.
<b>1990's</b>	Protecção ambiental - Com uma crescente ênfase na protecção do ambiente, foram desenvolvidas novas técnicas para recuperar e reciclar os plásticos em fim de vida. Iniciaram-se os primeiros testes de voo de um avião feito totalmente de plástico.
<b>1992</b>	Catalisadores de metaloceno – Permitiram produção de poliolefinas (polietileno e polipropileno), que permitiram aos produtores definirem a estrutura dos polímeros e, conseqüentemente, as propriedades físicas destes plásticos
<b>2001</b>	O espaço – Os plásticos foram essenciais no design de muitos componentes chave: elementos estruturais, isolamento, sistemas de suporte humano, no fabrico de fatos espaciais, embalagens de comida, sistemas de comunicação e orientação, etc. A fonte de electricidade para a estação vem de painéis solares feitos de plásticos.

### 2.1.7. Produção e consumo

Os plásticos fazem parte de uma história global de sucesso e a indústria dos plásticos tem crescido continuamente por mais de 50 anos. A produção cresceu de 1.5 milhões de toneladas em 1950 para 230 milhões de toneladas em 2009, ou seja, teve um crescimento médio de, aproximadamente, 9% por ano [6].

No entanto, este crescimento tem sido dificultado devido à crise económica global que se faz sentir. Os fabricantes de plástico depararam-se com uma diminuição drástica na procura de plásticos, principalmente na Europa, onde começou a atingir o fundo do poço no início de 2009.

A recuperação da taxa de crescimento nos próximos tempos vai ser lenta e gradual, e vão ser necessários alguns anos para que as indústrias de produção de plásticos atinjam os picos de anos anteriores [6].

A longo prazo, é esperado que a história de sucesso dos plásticos volte a ser o que era, pois alguns países podem considerar este tipo de material como uma contribuição significativa para o crescimento do *produto interno bruto* (PIB). A demanda global per capita está a crescer, com uma tendência de 4% [6].

Apesar das elevadas taxas de crescimento, o consumo per capita na Ásia e na Europa Central é significativamente mais baixa que as zonas com uma grande industrialização. Nos próximos tempos, são esperadas que as regiões muito industrializadas cresçam acima do PIB [6].

Nas **Figuras 2.7-2.8** está representado o crescimento da produção mundial de plásticos entre 1950 e 2009, em milhões de toneladas e a produção mundial de plásticos em 2009:

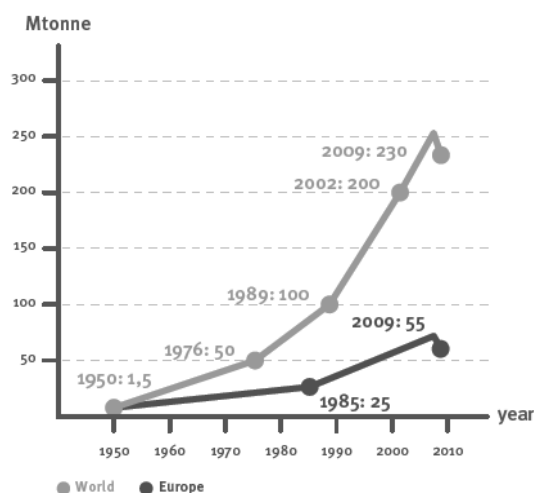


Figura 2. 7 - Produção mundial de plásticos deste 1950 até 2009 (FONTE: PEMRG)

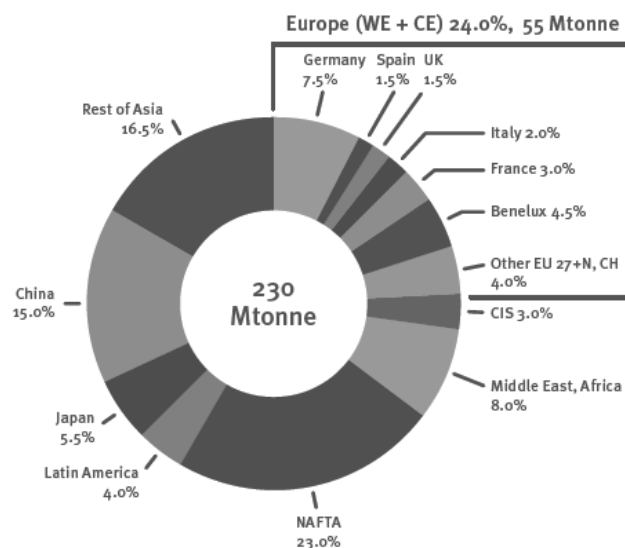


Figura 2. 8 - Produção mundial de plásticos em 2009 (FONTE: PEMRG)

De acordo coma **Figura 2.8**, conclui-se que o grande produtor de plásticos é a Ásia, correspondendo a 37% da produção mundial de plásticos.

Em relação à Europa, a **Figura 2.9** seguinte mostra explicitamente quais são as exigências de plásticos, por país, entre 2007 e 2009:

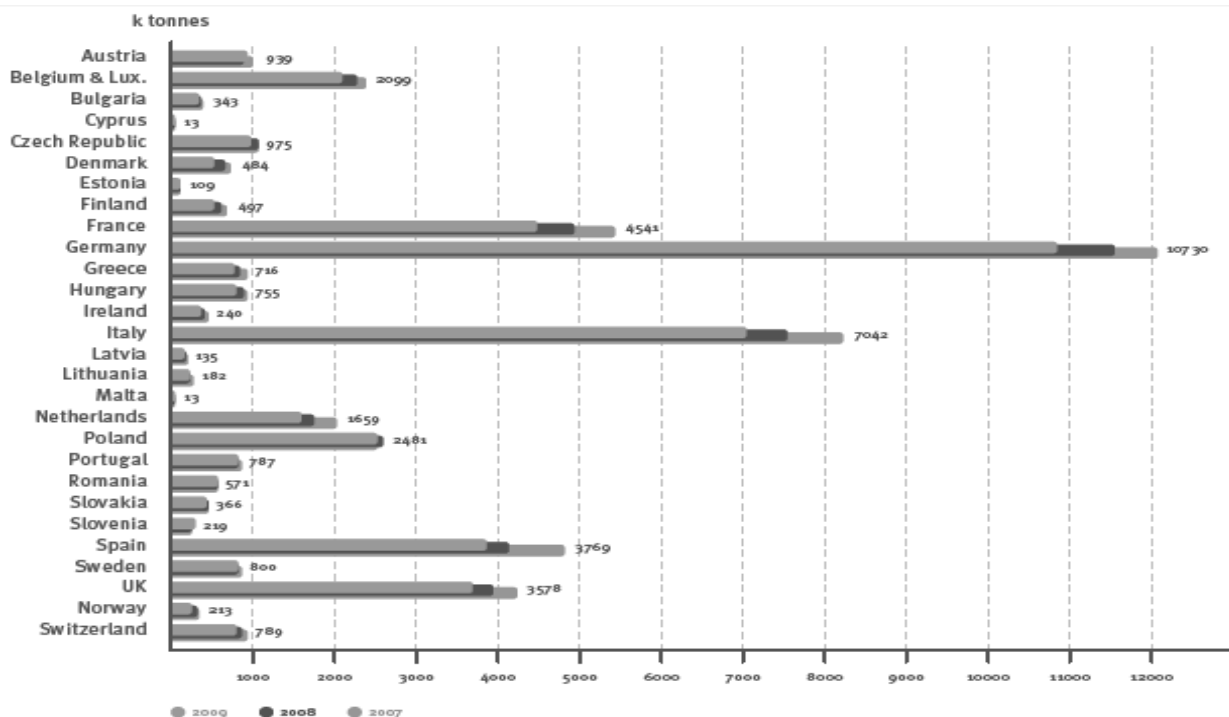


Figura 2. 9 - Procura de plásticos na Europa entre 2007 e 2009 (KTon) (FONTE: PEMRG)

O país que usa mais plásticos é a Alemanha, seguida da Itália e da França. No entanto, entre 2007 e 2009 é verificada uma diminuição dessa procura, muito provavelmente devido à crise económica, que já foi falada anteriormente.

O consumo de plásticos na produção de diversos materiais sofreu uma queda de 7,2%, entre 2008 e 2009, diminuindo para 45 milhões de toneladas. Esta quantidade de plásticos é utilizada em várias áreas. Na **Figura 2.10** está representada a separação por diferentes sectores do mercado na Europa [6].

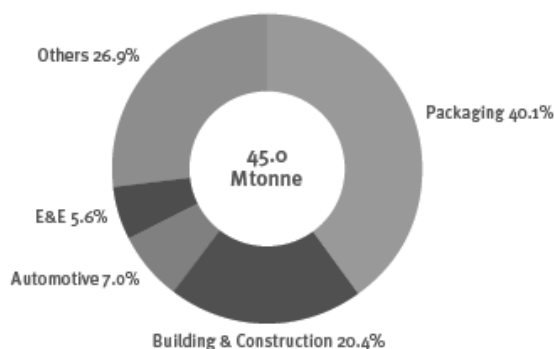


Figura 2. 10 - Procura de plásticos na Europa por sectores, em 2009

Existem cerca de 20 grupos distintos de plásticos, com as mais variadas notas de avaliação, de forma a fornecer propriedades específicas para diferentes aplicações. Existem 5 famílias de plásticos de grande volume. São elas [6]:

- Polietileno (PE), que pode ser de baixa densidade (PEBD, de baixa densidade linear (PEDL) ou de alta densidade (PEAD);
- Polipropileno (PP);
- Cloreto de polivilino (PVC);
- Poliestireno (PS), que pode ser sólido ou extensível
- Politereftalado de etileno (PET).

Juntos, representam cerca de 75% da procura de plásticos na Europa. As resinas mais utilizadas são as poliolefinas (PEBD, PEAD, PELBD e PP) que representam cerca de 50% das exigências, sendo o PVC o terceiro tipo mais usado, representado 11% da procura de plásticos (Figura 2.11) [6]:

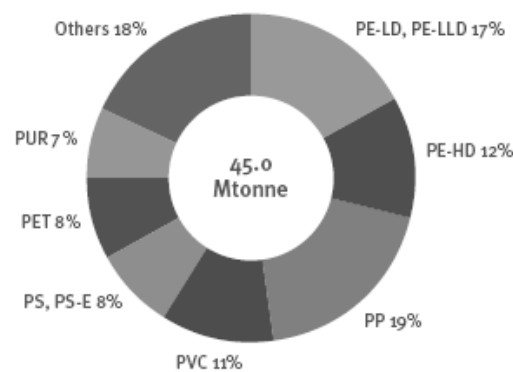


Figura 2. 111 - Procura de plásticos na Europa, por tipo de resina, em 2009 (Fonte: PEMRG)

Na Figura 2.12, observa-se qual a evolução do uso dos plásticos entre 2007 e 2009:

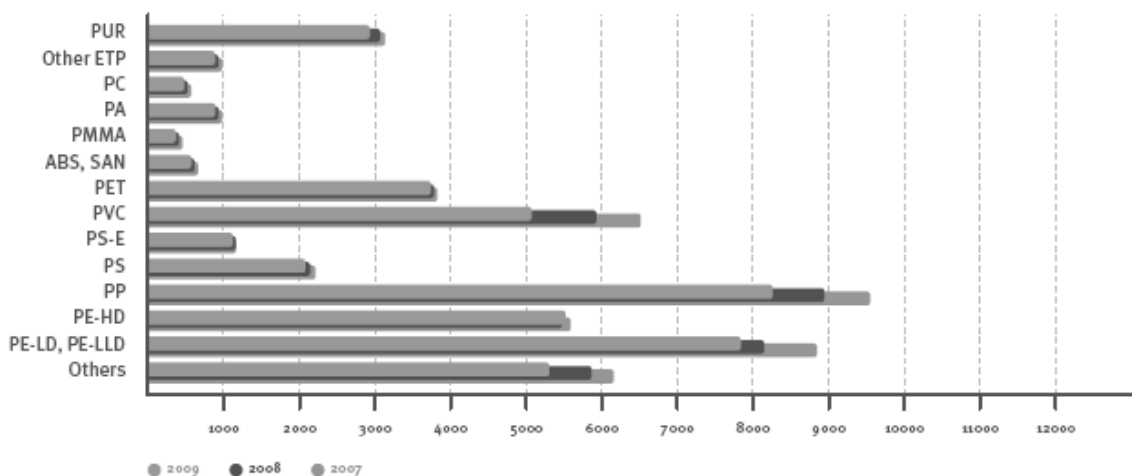


Figura 2. 122 - Procura de plásticos na Europa por tipo, em 2007- 2009 (KTON) (Fonte: PEMRG)

De um modo geral, os plásticos que são mais utilizados em 2007 são o polipropileno (PP), o polietileno de baixa densidade (PE-LD) e o policloreto de vinilo (PVC). Estes plásticos são utilizados na produção de embalagens, brinquedos, tubos, revestimentos, etc. Contudo, entre 2007 e 2009 a utilização destes plásticos diminuiu bastante. Este facto que já foi observado anteriormente, pois entre 2008 e 2009 houve uma queda acentuada da produção de plásticos em toda a Europa.

#### 2.1.8. Impacto económico e ambiental dos resíduos plásticos

Do ponto de vista económico, os plásticos usados podem ser considerados como uma fonte importante de químicos valiosos, maioritariamente hidrocarbonetos, e fonte de energia. O valor calorífico da maioria dos plásticos é semelhante à dos combustíveis e superior à do carvão. Os resíduos plásticos podem ser vistos como um potencial combustível, quando outras alternativas de valorização não são possíveis [12].

Os resíduos plásticos representam um impacto ambiental significativo devido aos seguintes factos [12]:

- Resistências à degradação - Os materiais plásticos permanecem durante longos períodos de tempo quando são depositados em aterros sanitários. A degradação lenta dos plásticos é responsável pela progressiva redução das capacidades dos aterros sanitários. Cerca de 25% dos resíduos plásticos acumulados em aterros são resíduos sólidos.
- São geralmente constituídos por uma grande variedade de aditivos, tais como enchimentos, estabilizadores, plastificadores, agentes de reforço, corantes, etc. São adicionados aos plásticos compostos orgânicos e inorgânicos, de forma a melhorar e modificar as suas propriedades, e na maioria dos casos contém metais pesados.
- Como consequência da sua baixa densidade, os plásticos causam um grande impacto visual quando descartados. O baixo peso dos plásticos é a origem de limitações importantes no que toca à sua reciclagem, pois estão associados elevados custos de recolha e transporte. É necessário recuperar 1 tonelada de plásticos para conseguir produzir 20.000 garrafas de plástico.
- Quando são misturados nos resíduos sólidos urbanos, são necessários passos complexos e dispendiosos para produzir uma corrente de plásticos usados de elevada pureza.

Apesar de todos estes problemas, a substituição de plásticos por outros materiais não é ambientalmente saudável. De acordo com Gebauer e Hofmann [13], a substituição de plásticos em embalagens por vidro, papel, cartão ou metais conduziria a um aumento drástico de peso (>400%), custo (>200%) e volume (>200%) no seu fabrico.

As vantagens de utilizar materiais plásticos são [12]:

- A energia necessária para sacos de plásticos é 20-40% mais baixo que para o papel, enquanto gera cerca de 75% menos de resíduos sólidos, 65% menos de emissões para a atmosfera e 90% menos resíduos enviados para águas.
- A substituição de 200-300Kg de materiais convencionais num carro moderno por plástico leva a uma redução do consumo de combustível de 750L ao longo de um tempo de vida de 150.000Km. Se considerarmos todo o sector automóvel da Europa ocidental, a redução causaria uma diminuição no consumo de petróleo de 12 milhões de toneladas e de emissões de CO<sub>2</sub> em cerca de 30 milhões de toneladas, todos os anos [14].
- No caso dos contentores de vidro, 43% do volume dos camiões de carga seriam embalagens, quanto que no caso dos contentores de plástico, esse volume é reduzido 7% [15].

#### 2.1.9. Processo de tratamento de resíduos – reciclagem

Durante um certo período de tempo, era relativamente barato tratar de resíduos domésticos e industriais, pois eram tratados em lixeiras situadas na periferia de vilas e cidades. A redução do número das lixeiras juntamente com o crescimento do volume de resíduos, tornou os custos de transporte de resíduos de embalagens inaceitavelmente elevados.

Consequentemente, o tratamento de resíduos de embalagens tornou-se responsabilidade do produtor das próprias embalagens. As taxas de aterro foram então introduzidas nos países desenvolvidos para recuperar materiais que eram originalmente enviados para as lixeiras, e recuperá-los com reciclagem [16].

Hoje é aceite que o termo “reciclagem” inclui não só o reprocessamento, ou **reciclagem mecânica**, mas também outros métodos de conservação do valor intrínseco dos materiais, incluindo a **reciclagem de energia** e a **reciclagem biológica** [16].

##### ○ **Reciclagem mecânica**

Durante as últimas décadas, foi reconhecido um entusiasmo inicial pela reciclagem mecânica por parte de vários ambientalistas [17-19]. Assumiu-se que os plásticos podiam ser reciclados em produtos originais, tal como os metais e o vidro. Contudo, as embalagens de plásticos e outros produtos descartáveis compreendem mais de 60% dos resíduos plásticos gerados e é tecnicamente mais difícil reprocessar estes resíduos em produtos úteis [20, 21].

Existem duas razões para isto: a primeira é que os resíduos estão geralmente contaminados por componentes não poliméricos, tais como gorduras, óleos e metais de

transição que reduzem a qualidade dos produtos reciclados. A segunda razão não é tão óbvia. Aproximadamente um terço da energia proveniente de combustíveis fósseis utilizada na produção inicial de produtos plásticos, é utilizada na transformação de polímeros em forma de pellets no produto final [17-23]. No entanto, mais energia é usada na reciclagem, desde que a recuperação do polímero requeira previamente passos de purificação.

A energia e o custo da recolha, separação e purificação e da reciclagem mecânica dos resíduos das embalagens plásticas de fontes residuais domésticas pode ser o dobro da usada na fabricação da embalagem inicial [27, 28]. Como a energia usada na produção é actualmente derivada de fontes de combustíveis fósseis, a reciclagem mecânica de embalagens de plástico com um componente apenas, proveniente de fontes domésticas, pode ser um desperdício de fontes fósseis.

A reciclagem mecânica de resíduos plásticos misturados é um problema controverso devido às fracas propriedades mecânicas e à durabilidade dos plásticos misturados [18, 19].

- **Reciclagem de Energia**

As poliolefinas diferem dos metais e dos vidros na incineração. Quando incineradas, as poliolefinas produzem uma quantidade de energia equivalente ao petróleo de onde foram originalmente produzidos [20]. Isto confere-lhes uma segunda vida como fonte de energia. Infelizmente, a incineração é vista com suspeita em muitas sociedades desenvolvidas desde que há provas que as dioxinas e outros produtos tóxicos possam estar presentes na atmosfera perto das incineradoras [16], normalmente situadas em ou perto de zonas urbanas. Isto foi particularmente atribuído a polímeros que contém cloro e que são particularmente difíceis de incinerar.

As alternativas à incineração com recuperação de energia, são a pirólise dos resíduos plásticos para dar origem a combustíveis líquidos ou a novas matérias-primas poliméricas [14]. A vantagem é que os resíduos podem ser processados sob condições industriais controladas para dar origem a líquidos portáteis que podem ser usados em qualquer sítio. A desvantagem reside na quantidade substancial de energia térmica que é necessária usar para obter químicos úteis.

- **Ciclo biológico**




Pelo que foi referido, é evidente que nem a reciclagem mecânica nem a reciclagem de energia fornece uma solução completa para os problemas dos resíduos plásticos na sociedade moderna. Em particular, o lixo provocado por plásticos é normalmente encontrado em locais em que é proibida a recolha de resíduos para reciclagem de energia ou reciclagem mecânica. Nesta situação, o conceito de reabsorver plásticos para o ciclo biológico é uma alternativa ecológica atractiva de forma a afastar os resíduos poliméricos de aterros caros.

### 2.1.9.1. Categorias dos polímeros plásticos

Existem cinco grupos de polímeros plásticos, cada um com propriedades específicas, e são usados mundialmente para aplicações em embalagens. Cada grupo pode ser identificado pelo seu *Código Plástico de Identificação (Plastic Identification Code, PIC)*, que normalmente consiste num número ou numa letra. O PIC aparece dentro do símbolo de reciclagem. O símbolo é usado para indicar quando é que os plásticos podem ser reciclados em novos produtos (**Tabela 2.5**) [22].

O PIC foi introduzido pela Sociedade da Indústria dos Plásticos, (*Society of the Plastics Industry*), que providenciou um sistema uniforme para identificação de diferentes tipos de polímeros e ajuda os centros de reciclagem a separar diferentes plásticos para reprocessamento [23].

**Tabela 2. 5 - Categorias dos polímeros plásticos [FONTE: [23]]**

PIC	Tipo de polímero	Propriedades	Embalagens de aplicação comum
 PETE	Tereftalato de polietileno (PET, PETE)	Limpo, robusto, resistente, barreira ao gás e à humidade.	Bebidas suaves e água; Manteiga de amendoim e potes de geleia.
 HDPE	Polietileno de alta densidade (PEAD)	Rijo, robusto, resistente, resistente à mistura, permeável ao gás	Garrafas de leite, sumo e água; Embalagens de iogurtes e margarina; Sacos de lixo e de supermercado
 V	Cloreto de polivinilo (PVC)	Versátil, limpo, facilidade de mistura, robusto e resistente	Garrafas de sumo;
 LDPE	Polietileno de baixa densidade (PEBD)	Fácil processamento, rijo, resistente, flexível, fácil de selar, barreira contra mistura	Sacos para congelamento de comida; Garrafas compressíveis (mel, mostarda, etc); Tampas flexíveis
 PP	Polipropileno (PP)	Rijo, resistente, resistente ao calor, a químicos, a graxa e a óleo, versátil, barreira contra mistura	Embalagens reutilizáveis de microondas, recipientes de cozinha; recipientes de iogurte; embalagens de margarina; embalagens de take-away descartáveis; copos descartáveis e placas
 PS	Poliestireno (PS)	Versátil, limpo, fabrico fácil	Caixas de ovos; copos, pratos e talheres descartáveis; contentores de take-away descartáveis; embalagens de iogurte e margarina.
 OTHER	Outros	Depende dos polímeros ou da combinação de polímeros	Garrafas de bebidas; biberões;



## 2.2. Zeólitos como catalisadores

Os zeólitos constituem um grupo numeroso de minerais que possuem uma estrutura porosa bem definida e que, pela sua natureza, são frequentemente utilizados como catalisadores ácidos na maior parte dos processos industriais que envolvem catálise ácida. O termo “zeólito” (do grego *zein*, que significa “ferver” e *lithos* que significa “pedra”) foi aplicado pela primeira vez em 1756 pelo mineralogista sueco Axel Fredrik Cronstedt [25] depois de observar que, após o aquecimento rápido de um mineral natural e, à medida que a água vai evaporando, as pedras começavam a saltar. Assim, começou a designá-las por “zeólitos” – pedra que ferve [26]. São particularmente utilizados na refinação do petróleo.

São aluminosilicatos microporosos cristalinos que têm sido estudados por muitos mineralogistas por mais de 200 anos. São compostos por canais e cavidades de dimensões moleculares entre 3 e 10 Angstroms de diâmetro. A fórmula geral para a composição de um zeólito na forma hidratada é:

, onde  $x$  é um catião extra na rede que equilibra a carga aniónica da rede,  $n$  é o número de valência de  $x$ ,  $Y$  e  $Z$  são o número total de alumina e silicatos tetraédricos por unidade de célula e  $w$  é o número de moléculas de água numa unidade celular [26].

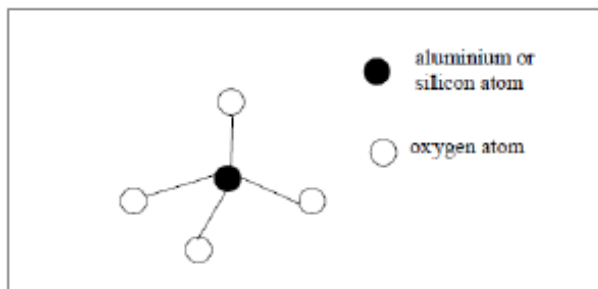
Tipicamente, os catiões incluem metais alcalinos, tais como  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ , metais de terra alcalinos, tais como  $\text{Ca}_2^+$  e  $\text{Ba}_2^+$ , e outros catiões, tais como  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{H}^+$ . A estilbite foi o primeiro zeólito natural a ser descoberto em 1756 por Alex Fredrich Cronstedt [26].

Durante os anos seguintes, muitos zeólitos naturais foram descobertos, tais como a mordenite, clinoptilonite, natrolite, heulandite, faujasites, etc, e outros zeólitos sintetizados. Com a grande procura de zeólitos para aplicações comerciais, mais de 150 zeólitos foram sinteticamente produzidos em quantidades industriais, sendo inicialmente preparados em 1959, pela "Union Carbide Corporation", nos Estados Unidos.

Os zeólitos são diferentes uns dos outros na sua composição básica, particularmente na relação entre a quantidade de silício e de alumínio e na sua estrutura, factores que afectam as suas propriedades de desorção e como catalisadores. As propriedades que são exploradas comercialmente são a adsorção, a actividade catalítica e a permuta iónica. Vários catalisadores que foram desenvolvidos durante a década de 60 revolucionaram a refinação do petróleo e os processos petroquímicos. A peneiração molecular e a selectividade de formas tornaram-se possíveis com os zeólitos sintéticos. A selectividade de formas com catalisadores pode ser realizada dentro das cavidades dos zeólitos para originar um único produto [26].

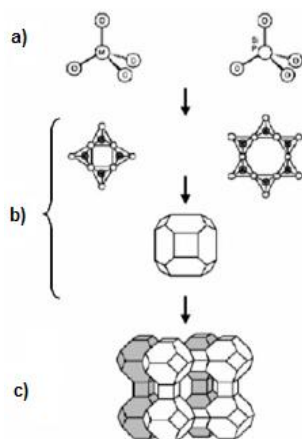
### 2.2.1. Estrutura dos zeólitos

Os zeólitos têm uma estrutura tridimensional tetraédrica de espécies  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$ , partilhando iões de oxigénio [27]. A unidade primária da estrutura dos zeólitos é um tetraedro composto por um átomo de sílica ou alumínio rodeado por quatro átomos de oxigénio, designados por  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  ou  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ , respectivamente [25] (**Figura 2.13**).



**Figura 2. 13 - Unidade primária de construção (PBU):  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  ou  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  [FONTE: [26]]**

Estas unidades tetraédricas referem-se às unidades primárias de construção (Primary building units - PBU), ligadas por unidades secundárias de construção (Secondary building units - SBU), que são então organizadas para formar a estrutura da rede dos zeólitos. Estes tetraedros são ligados através de átomos de oxigénio, e obedecem à regra de Lowenstein - dois átomos de alumínio podem partilhar o mesmo átomo de oxigénio, de forma a formar uma estrutura tridimensional, contendo canais e cavidades de tamanho descontínuo (**Figura 2.14**).



**Figura 2. 14 - Representação esquemática da construção da rede dos zeólitos: Unidades primárias de construção b) Unidades secundárias de construção c) estrutura do zeólito A [FONTE: [26]]**

Como resultado da diferença de cargas entre os dois tetraedros, a carga da rede é negativa, e deve ser compensada com catiões. Como estes catiões estão ligados à rede por forças iónicas e estão nos espaços vazios da estrutura, podem ser facilmente permutados por métodos convencionais de permuta iónica. A posição, o tamanho e o número de catiões pode alterar significativamente as propriedades dos zeólitos. Quando os catiões são protões ( $\text{H}^+$ ),

significa que são criados ácidos Brønsted no zeólito. Os zeólitos com este tipo de cátions são ácidos e catalisam reações de cracking, alquilação, acilação, desidratação e reações de isomerização [26].

Os poros dos zeólitos (canais na estrutura da rede) consistem em anéis de oxigênio e T (que pode ser Si ou Al), com 8, 10 ou 12 átomos, e podem ser descritos em uma, duas ou três dimensões. Também podem ser classificados de acordo com o diâmetro dos poros ( $\Phi$ ) em [26]:

- - Zeólitos de poros pequenos – aberturas com 8 átomos T e  $0,30 \text{ nm} < \Phi < 0,45 \text{ nm}$  (Exemplos: zeólito A, a chazabite e a erionite);
- - Zeólitos de poros médios - aberturas com 10 átomos T e  $0,45 \text{ nm} < \Phi < 0,65 \text{ nm}$  (Exemplos: ZSM-5, a ferrite e a TS-1);
- - Zeólitos de poros grandes - aberturas com 12 átomos T e  $0,60 \text{ nm} < \Phi < 0,8 \text{ nm}$ , (Exemplos: modernite, faujasite, ZSM-12 e Beta)

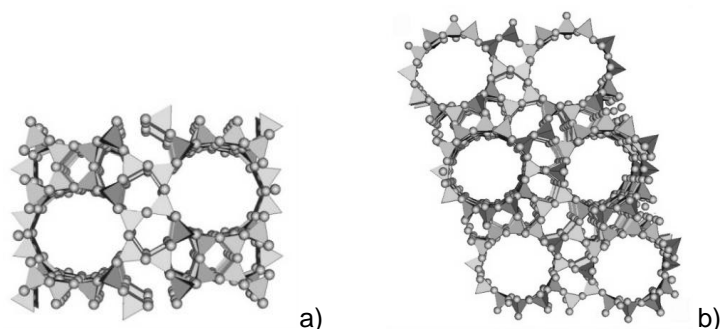
Os zeólitos são frequentemente identificados por um código de três letras, desenvolvido pela Associação Internacional dos Zeólitos (International Zeolite Association - IZA), que se baseia na unicidade da estrutura dos zeólitos como, por exemplo, MOR para a mordenite, MFI para o ZSM-5, FAU para a faujasite, à qual pertence os zeólitos X e Y, e BEA para o zeólito Beta [26].

### 2.2.2. Zeólito Beta (BEA)

O zeólito Beta (BEA) foi sintetizado pela primeira vez por Wadlinger [44]. O BEA representa o primeiro zeólito com uma grande percentagem de sílica na sua constituição, estando a sua razão sílica/alumina situada entre 10 e 100. Começou por ser sintetizado de um gel com um metal alcalino e com um modelo orgânico – cátions de tetraetilamónia. O BEA pode ser descrito pela sua fórmula geral  $\text{Na}_n[\text{Al}_n\text{Si}_{64-n}\text{O}_{128}]$ , onde  $n=7$  [45].

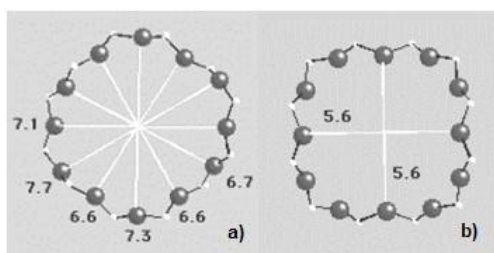
A sua estrutura foi descrita por Tracy [46] e Higgins [47]. Algumas isotérmicas de permuta iónica de Na-BEA a 25°C indicam que cátions tão grandes como os iões de tetraetilamónia, ( $\text{TEA}^+$ ), foram completamente permutados no sistema de poros. Este tipo de comportamento levou a concluir que o BEA contém pelo menos 12 canais abertos entre os seus anéis, pois o  $\text{TEA}^+$  é muito grande para ser permutado através de um zeólito com 10 anéis, como o ZSM-5. A permuta completa de cátions no BEA indica a presença de canais em vez de buracos, uma vez que não é possível remover todos os cátions dessas estruturas, tal como o Na-FAU. O BEA é um híbrido de inter-crescimento de duas estruturas distintas e inter-

relacionadas – polimorfo A e B, que têm uma simetria tetragonal e uma estrutura cristalina monoclinica<sup>1</sup> [48].

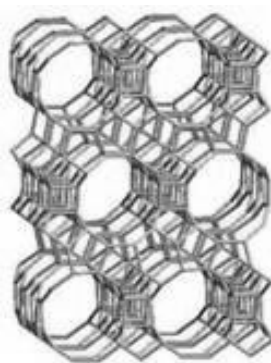


**Figura 2. 15 - Representação esquemática dos polimorfos que constituem o BEA: a) Polimorfo A; b) Polimorfo B (Adaptado de Price, 2008 [49])**

Em ambos os sistemas, os 12 canais dos membros anelares estão presentes em duas direcções cristalográficas perpendiculares ao eixo [001] (**Figura 2.16**), enquanto os anéis com 12 membros ficam com a terceira direcção, paralela ao eixo dos z, que é sinusoidal.



**Figura 2. 16 - Estrutura dos anéis do zeólito beta: a) Anel de 12 membros visto ao longo do eixo [100] (Canal estreito); b) Anel de 12 membros visto ao longo do eixo [001] (canal sinusoidal).**



**Figura 2. 17 - Esquema do zeólito beta**

---

<sup>1</sup> Requer um eixo de rotação binário e um plano reflexo e permite a existência de 13 grupos espaciais. Geralmente, os cristais apresentam apenas um eixo de simetria binário, ou um único plano de simetria, ou a combinação de ambos. Possuem três eixos cristalográficos, todos com comprimentos diferentes, dois dos quais

### 2.2.3. Enquadramento histórico

Na **Tabela 2.6** encontram-se as datas mais importantes das etapas de desenvolvimento dos zeólitos sintéticos:

**Tabela 2. 6 - Datas importantes dos zeólitos sintéticos [FONTE: [27]]**

Ano	Acontecimento
<b>1930-1940's</b>	Trabalhos pioneiros de Barrer em síntese e adsorção
<b>1949-1954</b>	Descoberta e síntese dos zeólitos A, X e Y (Milton, Breck)
<b>1954</b>	Comercialização dos zeólitos A, X e Y (Union Carbide) Aplicações em: <ul style="list-style-type: none"><li>• Secagem, separação, n-isoalcanos (Union Carbide, 1959)</li><li>• Catálise: isomerização (Union Carbide, 1959), cracking (Mobil, 1962)</li><li>• Permute iónica: zeólito A como substituinte dos fosfatos em detergentes (Henkel, 1974)</li></ul>
<b>1967-1969</b>	Síntese de zeólitos (MFI, BEA) ricos em silício (Mobil) Aplicações dos zeólitos MFI em processos envolvendo selectividade de forma: <ul style="list-style-type: none"><li>• Conversão do metanol em gasolina (1970's: comercializado na Nova Zelândia em 1986)</li><li>• Dewaxing (1981)</li><li>• Isomerização de xilenos (1974)</li></ul>
<b>1980's</b>	Síntese secundária (desaluminação, substituição isomórfica)
<b>1982-1986</b>	Síntese de aluminofosfatos, SAPO, MeAPO, etc. (Union Carbide) Aplicações em: <ul style="list-style-type: none"><li>• Isodewaxing (SAPO11, Chevron, 1997)</li><li>• Conversão do metanol em olefinas MTO (SAPO34, UOP-Norsk Hydro)</li></ul>
<b>1983</b>	Síntese de titanossilicatos TS1 (Enichem) Aplicação na hidroxilação do fenol (1986)
<b>1992</b>	Síntese de peneiros moleculares mesoporosos MCM41 (Mobil)
<b>1994-1998</b>	Zeólitos nanocristalinos (Corma, [3, 4])

### 2.2.4. Catálise

A catálise é um processo essencial na indústria química, uma vez que a maioria dos processos químicos utilizados são catalíticos. Além de ser aplicado na indústria química, tem também aplicações em muitos outros sectores, como por exemplo o controlo da poluição ambiental, a conversão catalítica de gases dos veículos automóveis, etc, e em muitas outras áreas, como por exemplo todas as reacções biológicas que são também catalíticas [28].

Como se sabe, os processos químicos têm como principal função transformar matérias-primas em produtos, recorrendo a processos de separação e de reacção (**Figura 2.18**). No centro do processo químico está o reactor, onde são realizadas as reacções químicas. Os

processos de separação situam-se antes e depois do reactor, sendo que o que se encontra antes serve para purificar as matérias-primas e isolar os reagentes e o que se encontra depois serve para isolar o produto pretendido e reciclar os reagentes não convertidos. Assim, pode-se concluir que a eficiência do reactor condiciona todo o processo químico [37].

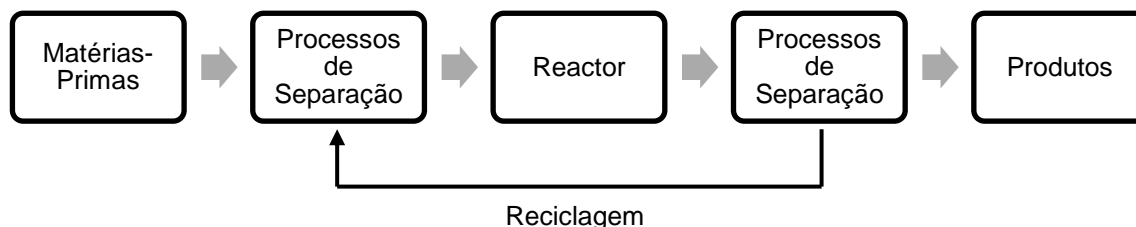


Figura 2. 18 - Esquema genérico de um processo químico (FONTE: [28])

Para um dado processo ser implementado à escala industrial, as reacções químicas têm de ser rápidas. Por outro lado, o produto que se pretende obter pode ser um entre vários produtos que se podem obter a partir de um conjunto de diferentes reagentes. Assim, a utilização dos catalisadores permite não só aumentar a velocidade de transformação química, mas também orientar o processo para que se produza o produto pretendido.

Portanto, pode-se concluir que os processos catalíticos são bastante mais eficientes que os processos químicos ditos normais, pois têm menores custos associados, correspondentes a menores consumos de energia e de matérias-primas, e há um reduzido impacto ambiental, pois há menos produção de resíduos [28]

De acordo com dados da OCDE, o PIB dos países desenvolvidos depende 30-40% dos processos e tecnologias catalíticas, sendo que os catalisadores são utilizados em mais de 80% dos processos das indústrias químicas. Então, os catalisadores são vitais para um desenvolvimento sustentável da nossa economia e qualidade de vida [28].

A catálise pode ser dividida em três categorias [28]:

- *Catálise homogénea* – Também designada por *catálise molecular*, é o processo em que o catalisador e os reagentes se encontram na mesma fase. Um exemplo de catálise homogénea em fase gasosa é o processo de oxidação de  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$  que é catalisado por óxidos de azoto. Este processo esteve na base do *processo das câmaras de chumbo* usado na produção de ácido sulfúrico<sup>2</sup>. Na fase líquida temos o exemplo da hidrólise dos ésteres catalisados por ácidos e a produção de ácido acético por carbonilação do metanol (*processo Monsanto*).

---

<sup>2</sup> Este processo foi introduzido em meados do séc. XVIII. No entanto, foi substituído mais tarde pelo chamado *método de contacto*, de catálise heterogénea.

- *Catálise heterogénea* – Processo em que os reagentes e o catalisador se encontram em fases diferentes, sendo que a reacção ocorre na interface. Uma característica deste tipo de catálise é a existência de *centros activos* na superfície do catalisador.
- *Catálise enzimática* – também designada por biocatálise, tem um carácter intermédio entre as duas catálises referidas anteriormente e tem como catalisador uma enzima. As enzimas são macromoléculas que podem estar em solução com os reagentes formando uma só fase e que têm *centros activos* na sua estrutura. A elevada especificidade e eficiência destes catalisadores é consequência directa da forma destes centros activos, que são capazes de orientar os reagentes na configuração adequada para a reacção.

#### 2.2.4.1. Catálise ácida por zeólitos

As reacções de hidrocarbonetos e muitas das transformações de compostos funcionais são apenas catalisadas por centros ácidos protónicos. Os centros de Lewis do catalisador não intervêm directamente nas reacções, embora possam aumentar a força ácida dos centros protónicos circundantes. Em catálise ácida, a actividade dos zeólitos depende da concentração e da actividade dos centros ácidos protónicos [28].

A actividade pode depender bastante da localização dos centros activos. Evidentemente, os centros localizados em microporos demasiado pequenos para serem acessíveis às moléculas de reagente são inactivos. No entanto, mesmo para os centros acessíveis, a actividade pode ser significativamente afectada quer por limitações difusionais, quer por impedimentos estereoquímicos à formação de intermediários reaccionais e/ou estados de transição, ou aumentada pelo confinamento das moléculas de reagente nos microporos [28].

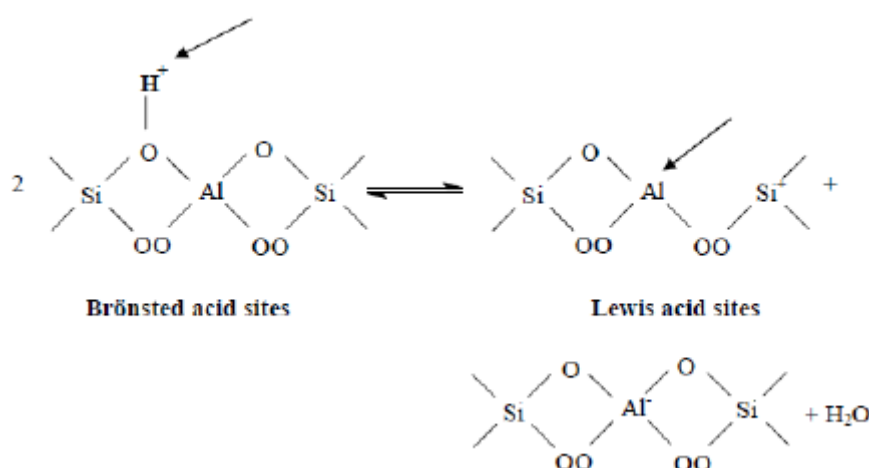
Tal como acontece com outros sólidos ácidos, a actividade dos centros protónicos dos zeólitos depende da sua força ácida: quanto maior é a força, maior é a actividade. A actividade pode também depender da concentração dos centros ou inversamente da distância entre estes [28].

Várias técnicas de caracterização foram desenvolvidas para estimar quantitativamente e qualitativamente os centros ácidos e a relação entre o comportamento catalítico e a sua acidez. As técnicas mais utilizadas são a desorção a temperatura programada de amónia (TPD), a espectroscopia FTIR e as reacções de teste catalítico [29].

#### 2.2.4.2. Acidez dos zeólitos

A acidez é uma das mais importantes características dos zeólitos, e é a característica que os torna muito úteis em catálise ácida. É necessário arranjar formas de caracterizar a natureza e a quantidade de centros ácidos num zeólito de forma a desenvolver novos e melhores catalisadores para aplicações em indústrias químicas [30].

A reactividade e selectividade dos zeólitos como catalisadores ácidos são determinadas pela força e quantidade de centros ácidos [31]. A rede de átomos de alumínio é carregada negativamente e equilibrada com cationes extra que se podem tornar, potencialmente, centros ácidos activos [32]. As propriedades ácidas dos zeólitos dependem maioritariamente do rácio Si/Al e da temperatura de activação. Os centros activos são classificados de acordo com modelos ácidos de relações de Brønsted e Lewis (**Figura 2.19**).



**Figura 2. 19 - Centros ácidos de Brønsted e de Lewis na rede dos zeólitos [FONTE: [42]]**

A acidez Brønsted corresponde a um protão que doa acidez e ocorre quando os cationes utilizados no balanço de cargas negativas são protões ( $H^+$ ). Por outro lado, a acidez Lewis corresponde a um par de electrões receptores, ou seja, existe um átomo de alumínio coordenado de forma trigonal que possui uma orbital livre e que pode aceitar um par de electrões, comportando-se, assim, como um centro ácido Lewis [33].

#### 2.2.5. Desactivação dos catalisadores – Formação de coque

A principal forma de haver desactivação dos catalisadores ocorre por depósitos carbonados: o coque. Estes depósitos envenenam os centros activos ou bloqueiam o seu acesso; além disso, a sua eliminação, normalmente realizada por oxidação a temperatura



elevada, conduz à desaluminação e degradação da estrutura zeolítica ou ainda à sinterização dos metais suportados no zeólito [27].

A formação de coque em zeólitos ácidos depende principalmente de dois factores:

- Das características dos centros ácidos e da estrutura porosa dos zeólitos;
- Das condições operatórias e da composição da carga.

A formação de coque envolve várias etapas reaccionais sucessivas, sendo a maior parte delas bimoleculares: condensação e transferência de hidrogénio. A formação de coque ocorre no interior ou na superfície do zeólito. Assim, contrariamente ao que se sucede com outras reacções, são frequentemente as etapas de transporte dos intermediários nos poros do zeólito que determinam a velocidade de formação de coque. A retenção das moléculas de coque nos poros deve-se à sua forte adsorção nos centros ácidos, à sua baixa volatilidade ou ainda ao bloqueio estereoquímico dos poros [34, 35].

Em geral, o coque conduz a uma redução na actividade dos catalisadores porosos de duas maneiras:

- Cobertura dos centros – Os centros activos são envenenados pela adsorção de moléculas de coque;
- Bloqueio dos poros – A deposição de coque torna os centros activos inacessíveis às moléculas de reagente.

Com o primeiro modo de desactivação, um centro activo é geralmente envenenado por cada molécula de coque. No entanto, pode estar associado a este modo de desactivação a limitação de actividade provocada pela competição entre moléculas de reagente e moléculas de coque para a adsorção sobre os centros activos. A diminuição da actividade é então menor do que por envenenamento dos poros.

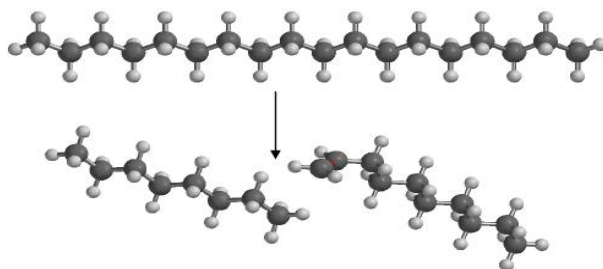
Com o segundo modo de desactivação, os poros são bloqueados e esse bloqueio traduz-se por um efeito desactivante mais acentuado do que a cobertura dos centros, na medida em que basta existir uma molécula de coque para que o acesso a vários centros seja impedido. A este modo de desactivação, podem associar-se ainda limitações difusionais das moléculas de reagente provocadas pelos depósitos de coque. Estas limitações têm evidentemente um efeito menos marcante do que o bloqueio propriamente dito [35].

## 2.3. Despolimerização

Os polímeros decompõem-se quando os movimentos térmicos são elevados, isto é, quando a energia fornecida durante a reacção é superior à energia das ligações covalente C-C (348 kJ/mol). Contudo, não é só isto que afecta as ligações C-C. São também afectadas pelos campos de força dos grupos vizinhos, que podem de alguma forma enfraquecer a ligação. Além disso, as falhas estruturais nas macromoléculas são uma causa importante na diminuição das forças da cadeia.

Outra causa para esse enfraquecimento pode ser a presença de impurezas, tais como resíduos de catalisadores de polimerização, partículas de pigmentos, que são normalmente baseadas em metais pesados, podendo-se tornar activas, e outros. A maior parte dos polímeros decompõem-se rapidamente a temperaturas próximas dos 400°C. Se as cadeias contêm além dos átomos de carbono, heteroátomos, tais como o oxigénio, então a decomposição começa a temperaturas superiores a 300°C [37].

A molécula de polietileno é formada por um número indeterminado de monómeros de etileno, ligados covalentemente entre si. Conforme o nome indica, o processo despolimerização significa que, ao fornecer uma determinada quantidade de energia, as ligações entre os monómeros são enfraquecidas e quebradas, dando origem a uma ou mais moléculas de estrutura menos complexa (**Figura 2.20**).



**Figura 2. 20 – Quebra aleatória da molécula de polietileno [38]**

### 2.3.1. Pirólise

A decomposição térmica dos polímeros é um assunto interessante do ponto de vista prático. Existem muitas técnicas analíticas, incluindo a pirólise, que são usadas para uma caracterização térmica dos polímeros. Os processos químicos que ocorrem quando um polímero é aquecido dependem da temperatura de aquecimento, da taxa de aquecimento, da

atmosfera em que o aquecimento ocorre, etc. A pirólise implica uma taxa rápida de aumento de temperatura dos 10.000 °C/s [39].

No caso ideal, a pirólise consiste numa reacção de decomposição a uma temperatura elevada. Como resultado, há formação de moléculas mais pequenas, que são obtidas por fragmentação dos compostos iniciais.

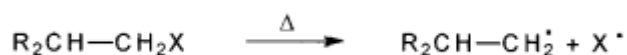
Após o primeiro passo da reacção de pirólise, é comum haver uma série de outros passos. Neste caso, o passo inicial de decomposição é seguido por uma reacção de pirólise das moléculas mais pequenas que são produzidas a partir do composto inicial. Assim, no caso dos polímeros, a pirólise ocorre em moléculas pequenas ou grandes. Além da decomposição térmica, os produtos da pirólise podem reagir entre eles, levando à formação de novos compostos [39].

- Tipos e mecanismos de reacção na pirólise

A pirólise deve-se a reacções de eliminação e a transposição. Outras reacções, tais como oxidações, substituições ou adições são também possíveis de ocorrer.

Numa reacção de eliminação, os fragmentos de uma molécula são removidos e há formação de uma nova molécula. A eliminação envolve um mecanismo radicalar que opera em muitas reacções de pirólise. Inicialmente, ocorre a iniciação por clivagem pirolítica, seguido de propagação e termina com a formação de fragmentos molecular. Esses passos estão descritos a seguir [39]:

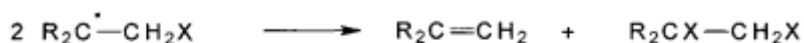
Iniciação:



Propagação:



Terminação:



A cisão da cadeia polimérica ou cisão lateral de muitos polímeros lineares tem lugar neste mecanismo. A temperaturas elevadas (600-900°C), este tipo de reacções são também comuns em moléculas mais pequenas, o que explica a formação em alguns casos de hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos de grandes hidrocarbonetos alifáticos [39].

### 2.3.2. Mecanismos de reacção

#### 2.3.2.1. Cracking térmico

O cracking térmico é o primeiro processo de downstream que mudou a indústria petrolífera. Permite, através do uso de temperaturas e pressões elevadas, a quebra das matérias-primas de pouco valor acrescentado em produtos leves, como óleo de aquecimento, gasóleo e gasolina.

O cracking térmico sofreu desenvolvimentos nas décadas de 20 e 30. A polimerização (oligomerização) produz gasolina com elevados níveis de octano de olefinas não saturadas como sub-produtos do cracking térmico. [40].

Sem estes processos, seria economicamente impossível produzir grandes quantidades de fracções mais leves a partir de compostos intermediários e pesados que constituem o petróleo bruto [40].

#### 2.3.2.2. Cracking catalítico

O "cracking" catalítico é um processo que visa a conversão de hidrocarbonetos de cadeia longa em produtos mais leves e, portanto, mais valorizáveis, sendo consideradas como as bases para a produção de combustíveis líquidos.

Este processo é a evolução do processo de cracking térmico onde as reacções de quebra eram promovidas por elevadas temperaturas e pressões, levando ao desgaste dos equipamentos, além de elevados custos operacionais. O termo "cracking" significa quebra e o "catalítico" deve-se ao uso de catalisadores para facilitar essa quebra. Assim, o cracking catalítico é um processo químico que transforma fracções mais pesadas em fracções mais leves através da quebra de moléculas dos reagentes, utilizando agentes facilitadores, designados de catalisadores [4].

Actualmente, os processos de cracking catalítico são feitos em leito fluidizado, comumente chamadas de FCC (Fluid Catalytic Cracking) e usa como carga uma mistura de gasóleos de vácuo (GOV), produzidos na unidade de destilação.

Este processo é imprescindível nas refinarias modernas devido a dois factores [4]:

- Contribui eficazmente com a refinaria ajustando a sua produção de acordo com a necessidade do mercado consumidor local e é um processo de alta rentabilidade económica, pois parte das fracções residuais (de baixo valor acumulado) e acaba em GPL e gasolina (de alto valor acumulado).

- A evolução simultânea dos catalisadores de cracking fez com que, actualmente, o comportamento do reator de aproxime muito mais do comportamento de um leito de arrastamento, com baixos tempos de residência, do que de um leito fluidizado clássico.

Do ponto de vista termodinâmico, o cracking catalítico não atinge o equilíbrio devido ao facto da reacção ser extremamente rápida, necessitando de um pequeno tempo de contacto entre o catalisador e a amostra. [4].

No cracking catalítico, a formação de coque é indesejável, pois provoca a desactivação dos catalisadores. Por outro lado, há a necessidade da sua formação, uma vez que é com a sua combustão que a unidade possui uma fonte de calor, calor esse usado para diminuir a energia requerida durante o processo. Portanto, o processo é termicamente equilibrado. A produção de coque está relacionada com as características da amostra e do catalisador, como também no equilíbrio térmico da unidade [4].

O processo consiste basicamente na quebra das ligações C-C para gerar moléculas leves, principalmente compostos na gama de 3-10 átomos de carbono (GPL e gasolina). As reacções promovem ainda o aparecimento, ainda que em menor quantidade, de gás combustível (C1 e C2), óleos leves e decantados, além do coque [4]. Geralmente, os produtos que são gerados por este tipo de processos têm razões hidrogénio/carbono baixos [27].

#### 2.3.2.3. Cracking do polietileno

A degradação térmica do PE na ausência de oxigénio é um processo de radicais livres com início na cisão das ligações C-C no ponto mais fraco da cadeia [41].

O mecanismo de degradação térmica do polietileno não é mais do que um mecanismo radicalar, que se inicia na cisão aleatória da cadeia polimérica principal em radicais primários,  $R_p$  **(1)** [42].

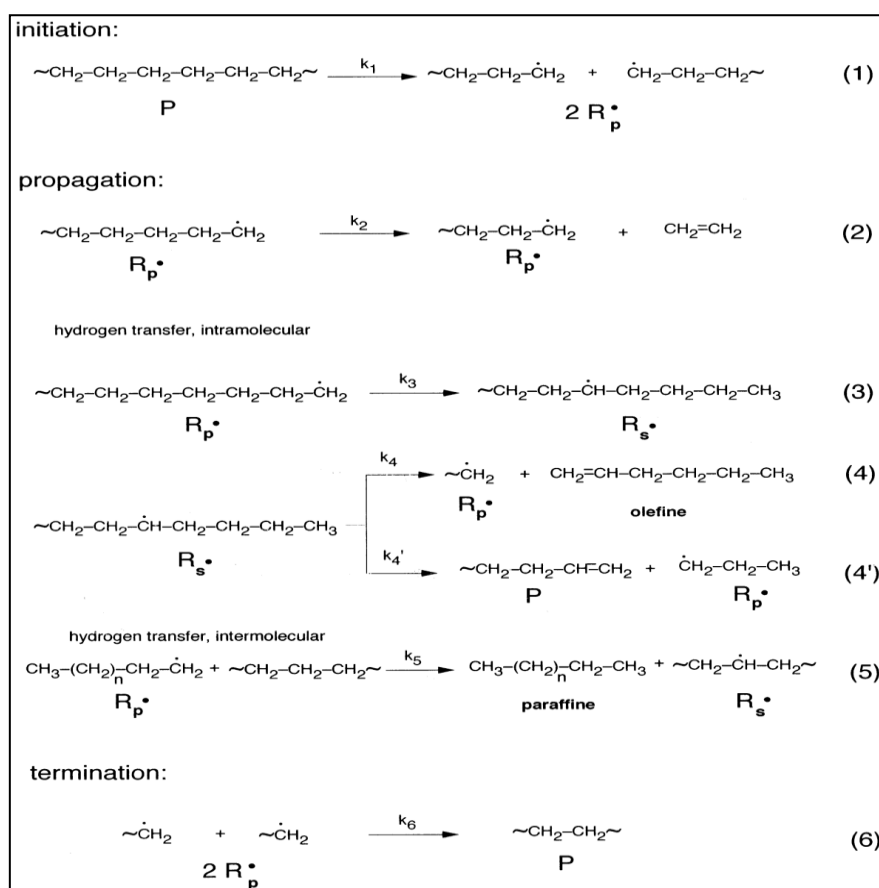
A propagação da reacção ocorre através da decomposição de macro radicais para formar fragmentos mais pequenos, seguido de uma cisão beta para formar pequenos fragmentos de radicais e, progressivamente, olefinas mais leves [43]. Assim, a cisão  $\beta$  destes radicais leva à produção do eteno **(2)** [42].

Segundo estudos feitos sobre este tipo de mecanismo, para temperaturas baixas, este é apenas um subproduto, embora se torne mais evidente para temperaturas mais elevadas. Para temperaturas baixas, ocorre uma transferência do hidrogénio intramolecular, seguida de uma cisão  $\beta$  **(3)**. Esta reacção conduz à formação de radicais secundários mais estáveis,  $R_s$ . Subsequentes cisões  $\beta$  dos radicais secundários contribuem para o mecanismo radicalar, pois há produção de radicais primários em cada passo (propagação).

O factor importante é a transferência do hidrogénio intramolecular na reacção (5), que conduz ao alcano. A temperaturas ainda mais elevadas e tempos de reacção avançados, ocorrem mais cisões da cadeia polimérica, conduzindo à formação de mais radicais primários que reagem com os alcanos e favorecem a reacção (5).

Para temperaturas acima dos 280°C, o peso molecular começa a diminuir, com um pouco de volatilização a ocorrer. Pode ocorrer um aumento no peso molecular devido à combinação radicalar, além das ligações duplas e das ligações cruzadas. Por volta dos 370°C, a reacção de despolimerização domina e, acima dos 400°C, o peso molecular decresce rapidamente, com formação de hidrocarbonetos voláteis [43].

O mecanismo de degradação térmica do polietileno está esquematizado na **Figura 2.21**:



**Figura 2. 21 – Mecanismo radicalar da degradação térmica do polietileno**

### 3. Materiais e métodos

#### 3.1. Plásticos utilizados

Neste trabalho experimental, utilizaram-se sete plásticos, mais concretamente sete amostras de polietileno de baixa densidade (**PEBD**), com e sem aditivos.

De seguida é apresentada uma breve descrição das principais características dos PEBD utilizados durante este trabalho (**Tabela 3.1-3.7**):

**Tabela 3. 1 – Propriedades do PEBD 1970C**

MW	375.850	Aditivos	
Mn	16.265	Antioxidante - Vitamina E	-
Densidade	-	Deslizante - Erucamida	-
MFr2	-	Antiblocante - Talco	-

Outras informações: Sem aditivos. Revestimento interior das embalagens do leite

**Tabela 3. 2 – Propriedades do PEBD 3235FG**

MW	80.000	Aditivos	
Mn	13.000	Antioxidante - Vitamina E	1.000 ppm
Densidade	932 kg/m <sup>3</sup>	Deslizante - Erucamida	100 ppm
MFr2	3,5 g/10min	Antiblocante - Talco	700 ppm

Outras informações: Estes plásticos são usados em embalagens exteriores do papel higiénico, lenços de papel, etc.

**Tabela 3. 3 – Propriedades do PEBD 2212FA**

MW	240.000	Aditivos	
Mn	20.000	Antioxidante - Vitamina E	850 ppm
Densidade	922 kg/m <sup>3</sup>	Deslizante - Erucamida	100 ppm
MFr2	1,2 g/10 min	Antiblocante - Talco	-

**Tabela 3. 4 – Propriedades do PEBD 2221FG**

MW	230.000	Aditivos	
Mn	15.000	Antioxidante - Vitamina E	850 ppm
Densidade	922 kg/m <sup>3</sup>	Deslizante - Erucamida	100 ppm
MFr2	2,0g/10 min	Antiblocante - Talco	500 ppm

**Tabela 3. 5 – Propriedades do PEBD 2221F**

MW	230.000	Aditivos	
Mn	15.000	Antioxidante - Vitamina E	-
Densidade	922 kg/m <sup>3</sup>	Deslizante - Erucamida	100 ppm
MFr2	2,0 g/10 min	Antiblocante - Talco	-

**Tabela 3. 6 – Propriedades do PEBD 2203F**

MW	620.000	Aditivos	
Mn	20.922.000	Antioxidante - Vitamina E	-
Densidade	922 kg/m <sup>3</sup>	Deslizante - Erucamida	-
MFr2	0,3 g/10 min	Antiblocante - Talco	-

Outras informações: Plástico sem aditivos proveniente de embalagens grosseiras de grande espessura (paletes, etc).

**Tabela 3. 7 – Propriedades do PEBD 2203FA**

MW	620.000	Aditivos	
Mn	20.922.000	Antioxidante - Vitamina E	2.500 ppm
Densidade	922 kg/m <sup>3</sup>	Deslizante - Erucamida	-
MFr2	0,3 g/10min	Antiblocante - Talco	-



## 3.2. Catalisador utilizado

Os catalisadores são preparados a partir de um catalisador mãe – o Zeólito Beta CP814E, comprado à *Zeolyst International*®. Algumas das características deste zeólito estão descritas na **Tabela 3.8** e a sua ficha de segurança encontra-se no **Anexo 8.1**:

**Tabela 3. 8 – Propriedades do zeólito Beta CP814E**

Nome do produto	Beta CP814E
Descrição do produto	Pó de zeólito beta na forma de amónio
Fabricante	<i>Zeolyst International</i>
Número do Lote	1822-98
(Si/Al) <sub>molar</sub>	25

### 3.2.1. Permuta iónica

Para obter zeólitos com diferentes níveis de acidez, o zeólito Beta CP814E foi permutado com soluções de nitrato de sódio (NaNO<sub>3</sub>) com diferentes concentrações. Esta permuta serviu para substituir um protão ou outros catiões<sup>3</sup> por sódio. Isto faz com que os centros ácidos modificados não mostrem acidez Brønsted, através da diminuição da quantidade de hidrogénio obtido após a calcinação.

Na **Tabela 3.9** estão algumas das propriedades do nitrato de sódio:

**Tabela 3. 9 – Propriedades do nitrato de sódio, NaNO<sub>3</sub>**

Massa molar	84,9947 g/mol
Aparência	Pó branco ou cristais incolores, com um cheiro doce
Densidade	2,257 g/cm <sup>3</sup> , sólido

---

<sup>3</sup> Possivelmente houve alguns catiões de amónia que foram substituídos, uma vez que todas as permutas foram feitas a partir do zeólito original não calcinado, que está na forma de amónia.

---

Todas as permutas foram feitas à temperatura ambiente. As únicas variações entre permutas são a concentração da solução de nitrato de sódio utilizada e o número de permutas a que cada amostra foi sujeita. No esquema seguinte, estão resumidas as permutas que se pretendem fazer ao longo deste trabalho.

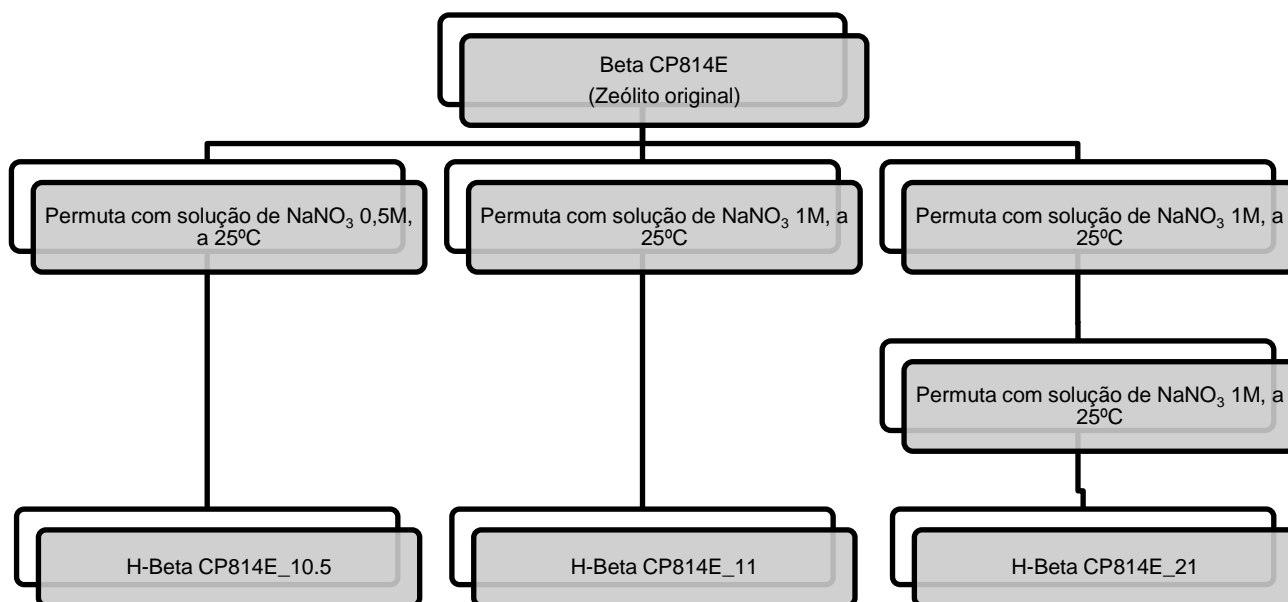


Figura 3. 1 – Esquema dos passos de permuta iônica

Como pode ser visto pela **Figura 3.4**, os três zeólitos que foram preparados foram designados por H-BetaCP814E\_10.5, H-BetaCP814E\_11 e H-BetaCP814E\_21. Os últimos dois números dizem respeito ao número de permutas que foram feitas e à concentração da solução de nitrato de sódio utilizado (por exemplo: H-BetaCP814E\_10.5 – uma permuta com uma solução de 0.5M).

#### 3.2.1.1. Procedimento utilizado

Para obter a forma de sódio do zeólito, a permuta iônica é feita utilizando 4 ml de uma solução  $\text{NaNO}_3$ , de concentração adequada, por cada grama de zeólito. Depois de feita a solução, o gobelet é fechado com parafilm e procede-se à sua mistura, à temperatura ambiente, durante 4 horas. Depois, a solução é filtrada a vácuo e lavada com um volume de água destilada 4 vezes superior ao volume da solução de permuta. Depois da filtração, seca-se o zeólito numa estufa.

### 3.2.2. Calcinação e hidratação

Depois da preparação dos zeólitos, é necessário calciná-los, para eliminar qualquer composto orgânico ou amónia que ainda pode estar presente na superfície do zeólito. A calcinação é feita no forno (*Termolab, Fornos Eléctricos, Lda*) que está representado na **Figura 3.5**, com um aquecimento de 10°C/min desde a temperatura ambiente até aos 500°C, onde permaneceu por 8h. Após este tempo, o arrefecimento é gradual, até á temperatura ambiente.



**Figura 3. 2 – Forno de calcinação**

A calcinação é feita com um fluxo de ar seco de 0,5 l/h por grama de zeólito calcinado. O fluxo necessário é calculado relativamente à quantidade de zeólito que se pretende calcinar.

Finda a calcinação, as amostras são armazenadas em frascos de plástico dentro de um exsiccador, para evitar a adsorção de humidade. É possível manter este ambiente em atmosfera inerte com a presença de uma solução de carbonato de cálcio dentro do exsiccador.

### 3.3. Análise termogravimétrica e Calorimetria Diferencial de Varrimento (TGA/DSC)

#### 3.3.1. Equipamento

Para a degradação térmica e catalítica, foi utilizada uma termobalança da marca *TA Instruments® - SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA*, para proceder à recolha de dados.

Na **Figura 3.3** está uma fotografia deste aparelho:



**Figura 3. 3 – DSC/TGA (TA Instruments® - SDT 2960)**

A *Análise Termogravimétrica (TGA – Thermogravimetric Analysis)* permite medir as alterações de peso e do fluxo de calor como função da temperatura (ou tempo) sob uma atmosfera controlada. Os instrumentos de TGA são normalmente utilizados em todas as fases de pesquisa, controlo de qualidade e operações de produção.

Este tipo de equipamento pode ser utilizado para determinar os seguintes parâmetros:

- Ponto de fusão
- Temperaturas de transição
- Cristalinidade
- Quantidade de humidade/volatilidade
- Estabilidade térmica e oxidativa
- Pureza
- Temperaturas de transformação

Numa experiência com uso de *Calorimetria Diferencial de Varrimento* (DSC – *Differential Scanning Calorimeter*), as temperaturas e os fluxos de calor são medidos como função da temperatura e do tempo, para achar a capacidade calorífica dos compostos.

O TGA oferece uma sensibilidade de décimas de miligramas (0,1mg) e uma linha de base estável sob a gama de temperaturas a que opera.

O forno abre e, no seu interior, estão dois pratos onde são colocados os cadinhos com o material a ser utilizado. Os pratos são sensíveis ao peso (sensibilidade de 0,1 mg), e, conseqüentemente, é necessário fazer a tara antes de colocar qualquer tipo de amostra dentro do cadinho para uma leitura correcta da variação da massa ao longo da experiência.

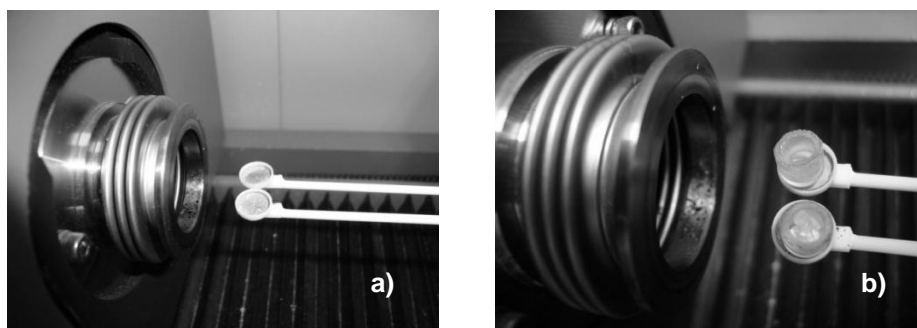


Figura 3. 4 – Pormenor dos pratos do TGA/DSC: a) vazios; b) com os cadinhos de quartzo

O aparelho também está directamente ligado a um computador, onde é feita a recolha dos resultados obtidos durante o tempo de operação, para a gama de temperaturas desejada. Na **Figura 3.5** está representado um exemplo:

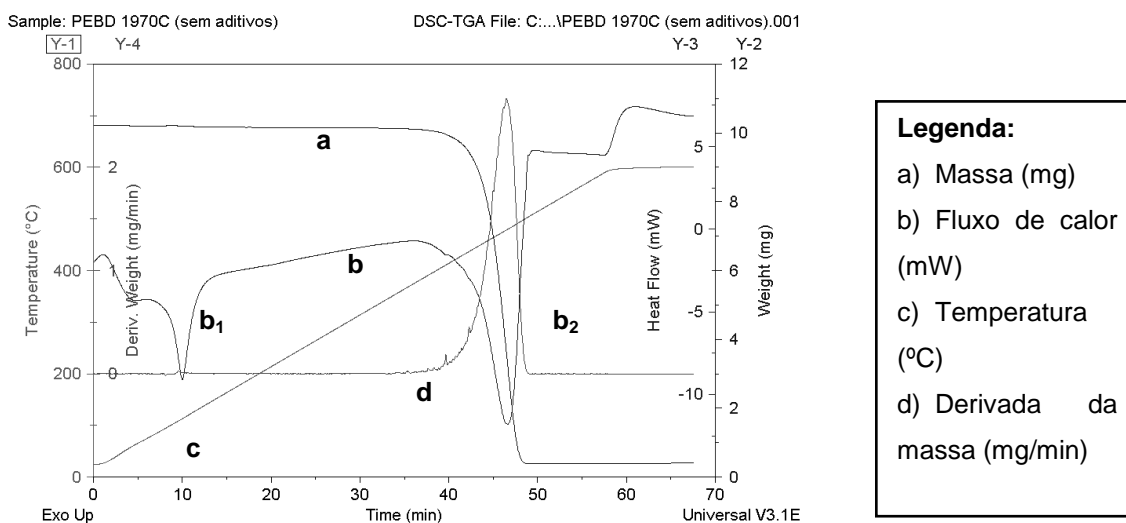


Figura 3. 5 - Gráfico que se obtém no final do 1º ciclo feito no TG/DSC

Na **Figura 3.5** é bem visível que na linha de fluxo de calor existem dois picos endotérmicos – o primeiro pico representa a fusão da amostra ( $b_1$ ) e o segundo representa o cracking térmico/catalítico da amostra ( $b_2$ ). Quando ocorre o cracking térmico/catalítico, as ligações do polímero são quebradas e a linha que representa a massa sofre uma acentuada queda. Isto acontece porque há formação de hidrocarbonetos voláteis que saem do aparelho de TGA/DSC. Este gás é recolhido num balão volumétrico, de uma forma que vai ser descrita mais à frente.

### 3.3.2. Preparação de amostras

Antes de se iniciarem as experiências, purgou-se o TG/DSC com um fluxo de azoto de 80mL/min durante cerca de 30-40 minutos.

As amostras de PEBD utilizadas são colocadas directamente dentro do cadinho de quartzo. Para a degradação térmica, apenas se utiliza ~10 mg de PEBD no cadinho. Para a degradação catalítica, além dos ~10 mg de PEBD, coloca-se ~1 mg de catalisador, de forma a ter entre 11-12 mg de mistura. Espera-se que a mistura entre o PEBD e o catalisador seja boa, pois antes da reacção térmica/catalítica ocorrer, o PEBD funde. Assim, a reacção acaba por ocorrer em fase líquida.

### 3.3.3. Degradação térmica e catalítica

Tanto a degradação térmica como a catalítica foram feitas sob uma corrente de azoto, com um fluxo de 80 mL/min, com uma taxa de crescimento de 10°C/min desde a temperatura ambiente até aos 600°C, temperatura essa que foi mantida durante 10 minutos. Após estes 10 minutos, o aparelho de TGA/DSC arrefeceu até aos 50°C

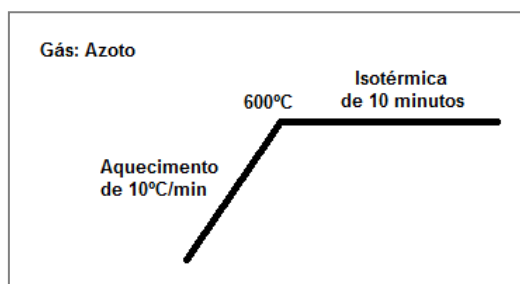


Figura 3. 6 – Perfil de temperaturas do 1º ciclo

Quando o fluxo de calor diminui (início do cracking) e a massa diminui, recolhe-se o gás. Esta recolha é feita, com auxílio de um tubo de Teflon, para um balão volumétrico (1000 ml) virado ao contrário, dentro de um aluidar, ambos com água, tal como é mostrado na **Figura 3.7**.



Figura 3. 7 – Montagem de recolha do gás e gás recolhido

#### 3.3.4. Obtenção das linhas de base

Findo o 1º ciclo, o aparelho de TGA/DSC arrefece até aos 50°C, e, sem a abrir, inicia-se o 2º ciclo. Este 2º ciclo é importante para obter as linhas de base de forma a analisar o sinal de DSC, pois este é muito sensível ao layout dos cadinhos dentro da termobalança. O procedimento é igual ao do 1º ciclo.

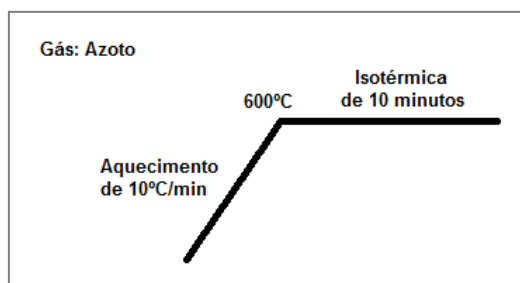


Figura 3. 8 – Perfil de temperaturas do 2º ciclo

### 3.3.5. Desactivação

Para a degradação catalítica, ainda se faz um 3º ciclo. Todos os catalisadores ficam com coque no fim da reacção de degradação. As quantidades de coque foram medidas através da queima com ar, utilizando o mesmo aparelho.

Este ciclo é feito com um fluxo de ar de 80 mL/min, com uma taxa de crescimento de 10°C/min até aos 210°C, onde se faz uma isotérmica de 30 minutos. Findos esses 30 minutos, aquece-se novamente até aos 700°C e faz-se uma isotérmica de 15 minutos. Depois, o aparelho é arrefecido até aos 50°C.

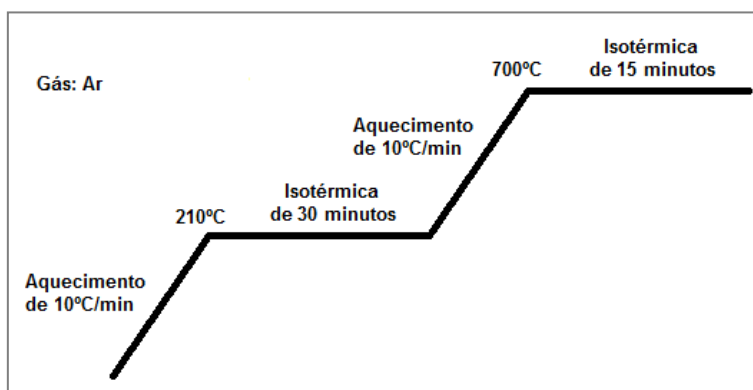


Figura 3. 9 – Perfil de temperaturas do 3º ciclo



### 3.4. Cromatografia gasosa (GC) – Análise de produtos

A cromatografia gasosa (GC) é um dos métodos que se destaca de entre todos os métodos analíticos de separação. Oferece separações rápidas e com elevada resolução de uma vasta gama de compostos, com a única restrição de que os analitos devem ter volatilidade suficiente. Teve origem nos resultados da experiência levada a cabo por A.T. James e A.J.O. Martin no *National Institute for Medical Research*, em Londres, cujo resultado foi publicado em 1952. Demonstraram a separação de ácidos carboxílicos  $C_1$ - $C_{12}$  por partições contínuas entre um filme líquido num suporte inerte (fase “estacionária”) e um gás (fase “móvel”), movendo-se ao longo da coluna. A separação de pigmentos de plantas por simples colunas de cromatografia em colunas de sólidos adsorventes é conhecida desde 1906, mas a técnica só foi aplicada na década de 30 [54].

A performance de um cromatógrafo, assim como a qualidade dos resultados gerados, depende não só no design dos componentes mas também no quão cuidadosamente eles são controlados, particularmente a temperatura e as taxas de fluxo de gás. [54].

Esta técnica é aplicada com o objectivo de analisar quais os produtos presentes no gás recolhido e qual é a fracção que representam nessa degradação. A partir da análise dos tempos de retenção dos produtos, consegue-se saber detalhadamente a que tipo de produto corresponde, sendo possível também calcular as razões hidrogénio/carbono e olefinas/parafinas e a percentagem molar de compostos aromáticos presentes no gás recolhido do TGA/DSC para cada plástico e catalisador utilizado.

#### 3.4.1. Procedimento

Após a recolha do gás descrita na **secção 2.1.1**, utilizou-se uma seringa para gases (*SGE Analytical Science*), com uma capacidade máxima de 250  $\mu$ l, para retirar 100  $\mu$ l de gás do balão volumétrico. Este gás é então injectado no cromatógrafo *Shimadzu Gas Chromatography GC-9A*, que trabalha a uma pressão de azoto de 2 bar e está equipado com uma coluna de  $KCl/Al_2O_3$ , um detector de ionização por chama FID (*Flame Ionization Detector*) e uma razão de *split/split* do injector de 1:100. (**Figura 3.10**)

Posteriormente à análise, procedeu-se à caracterização dos resultados obtidos, sendo que os valores dos tempos de retenção utilizados estão descritos no **Anexo 8.2**.



**Legenda:**

- a) Local onde se injecta o gás
- b) Controle da pressão de ar e hidrogénio
- c) Teclado de controlo do GC
- d) Teclado de controlo da impressão de resultados
- e) Ajuste de caudal
- f) Pipeta volumétrica onde se controla o caudal de entrada do gás

**Figura 3. 10 – Fotografia do aparelho de cromatografia gasosa, Shimadzu Gas Chromatography GC-9A**

### 3.5. Técnicas de caracterização dos zeólitos utilizados

Para estudar as propriedades e a actividade catalítica dos zeólitos, e devido ao facto dos zeólitos constituírem materiais cristalinos com microporosidade, é necessário recorrer a técnicas de caracterização. Essas técnicas de caracterização são as seguintes:

- Desorção a temperatura programada de amónia (TPD);
- Microscopia electrónica de varrimento (SEM);
- Difracção de raio-X (XRD);
- Espectroscopia electrónica de transmissão (TEM);
- Ressonância magnética nuclear (MAS-NMR);
- Espectroscopia fotoelectrónica de raio-X (XPS);
- Isotérmica de adsorção de hidrogénio.

Para uma caracterização química e física dos zeólitos utilizados ao longo deste trabalho, foram aplicadas duas técnicas de caracterização: desorção a temperatura programada (TPD) e microscopia electrónica de varrimento (SEM).

#### 3.5.1. Desorção a temperatura programada de amónia (NH<sub>3</sub>)

O método de TPD é o método frequentemente aplicado para caracterizar a acidez de um zeólito, de onde se consegue obter informação sobre a quantidade de amónia que é absorvida e o calor da adsorção de amónia [56].

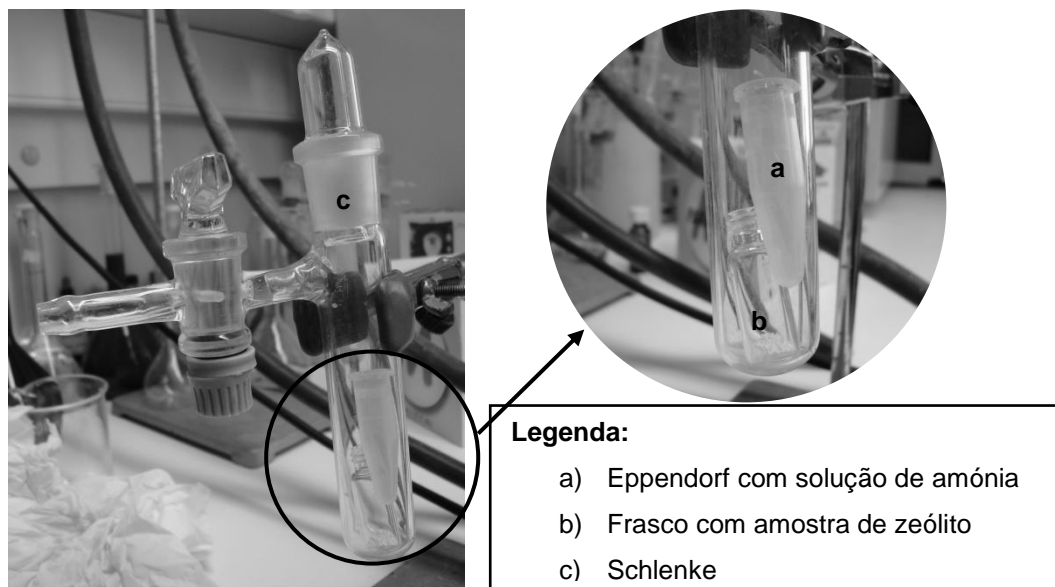
Consiste no aquecimento de um material saturado previamente tratado com um certo adsorvente que, neste caso, é amónia. Segue um perfil de temperaturas e permite a recolha de valores relativos à taxa de desorção das espécies, medida através da análise do fluxo de saída ou através da variação da massa da amostra durante o ensaio. A técnica de TPD-NH<sub>3</sub> foi extensamente aplicada na caracterização da acidez de vários ácidos sólidos, designados de zeólitos [57, 58].

Apesar da simplicidade de uma única rampa de aquecimento em experiências de TPD, é também possível determinar a distribuição a força ácida deles através de diferentes técnicas matemáticas de desconvolução. [62].

O procedimento muitas vezes usado consiste na decomposição de curvas de TPD, também recorrendo a experiências com uma única rampa de aquecimento, baseia-se no pressuposto de que a reacção de desorção segue uma cinética de primeira ordem irreversível. [63, 64, 65]. Também assume que o factor pré-exponencial, para um certo centro, é função da energia de adsorção, tal como é proposto por Hashimoto. Considera também que a distribuição contínua da força ácida pode ser seguramente aproximada por uma tabela de energias, previamente estabelecidas. [66]

### 3.5.1.1. Procedimento

Para fazer os TPD's, é introduzido dentro de um frasquinho ~30mg de zeólito e num eppendorf 200 $\mu$ L de uma solução de amónia a 33%. Estes são colocados dentro de um Schlenke, tal como está evidenciado na **Figura 3.11**:



**Figura 3. 11 – Esquema do Schlenke**

O Schlenke é então introduzido dentro de um banho a 40°C, durante 12 horas, para que a amónia seja evaporada e adsorvida pela amostra de catalisador. (**Figura 3.12**)



**Figura 3. 12 – Banho para evaporação da amónia**

Após as 12h, a amostra é retirada e é colocada no TG/DSC para análise. Colocam-se ~10mg de amostra no cadinho, com um fluxo de azoto de 80 mL/min, a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min até aos 150°C. Faz-se uma isotérmica de 15 minutos, para libertar a

amônia que foi adsorvida. Depois, aquece-se até aos 900°C, onde é feita outra isotérmica de 15 minutos. Após esta isotérmica, o aparelho arrefece até aos 50°C.

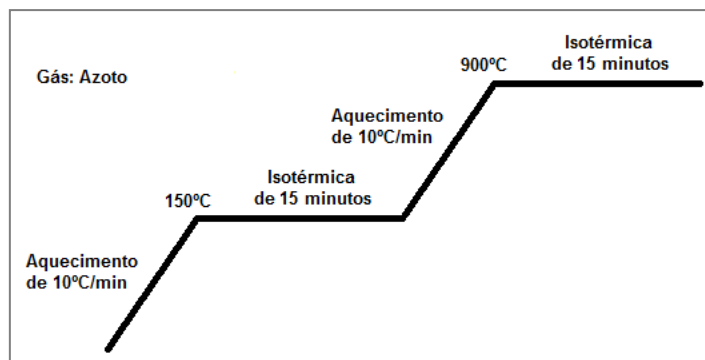


Figura 3. 13 – Perfil de temperaturas do TPD

### 3.5.2. Análise SEM

O Microscópio Electrónico de Varrimento (SEM) permite a observação e caracterização de materiais heterogêneos orgânicos e inorgânicos numa escala nanométrica (nm) ou micrométrica ( $\mu\text{m}$ ). A popularidade deste método é sustentada pela sua capacidade de obter imagens tridimensionais, tais como imagens de superfícies dos materiais. O principal uso do SEM é na obtenção de imagens topográficas na gama de ampliação entre 10 e 20.000 vezes [76].

As propriedades dos materiais de engenharia são determinadas pelas suas microestruturas, isto é, pelos defeitos e constituintes microestruturais que eles contêm [76].

Algumas das dimensões desses defeitos estão descritos na **Tabela 3.10**:

**Tabela 3. 10 – Dimensões médias (aproximadas) importantes em análise microestrutural (Fonte[76])**

Tamanho (Å)	Descrição
1-5	Distâncias inter-atômicas
1-5	Defeitos puntiformes (lacunas)
2-10	Espessura de contornos de grão, interfaces e falhas de empilhamento
>30	Espaçamento entre falhas de empilhamento
>30	Espaçamento entre discordâncias
>1000	Diâmetro de subgrão e de grão
>10	Diâmetro de fases (zonas) coerentes
>5	Zona onde ocorre segregação de soluto em defeitos cristalinos
$10^3$ - $10^8$	Segregação em peças brutas de fundição

#### 3.5.2.1. Procedimento

Estas análises foram feitas num Laboratório de Análises do Instituto Superior Técnico, por uma pessoa especializada neste tipo de análises. As análises foram feitas no aparelho JEOL JSM-7001F – *Field Emission Scanning Electron Microscopy*.

### 3.6. Análise química dos catalisadores

A análise química dos catalisadores foi feita no Laboratório de Análises do Instituto Superior Técnico para determinar a quantidade total, com base mássica, de silício, sódio e alumínio.

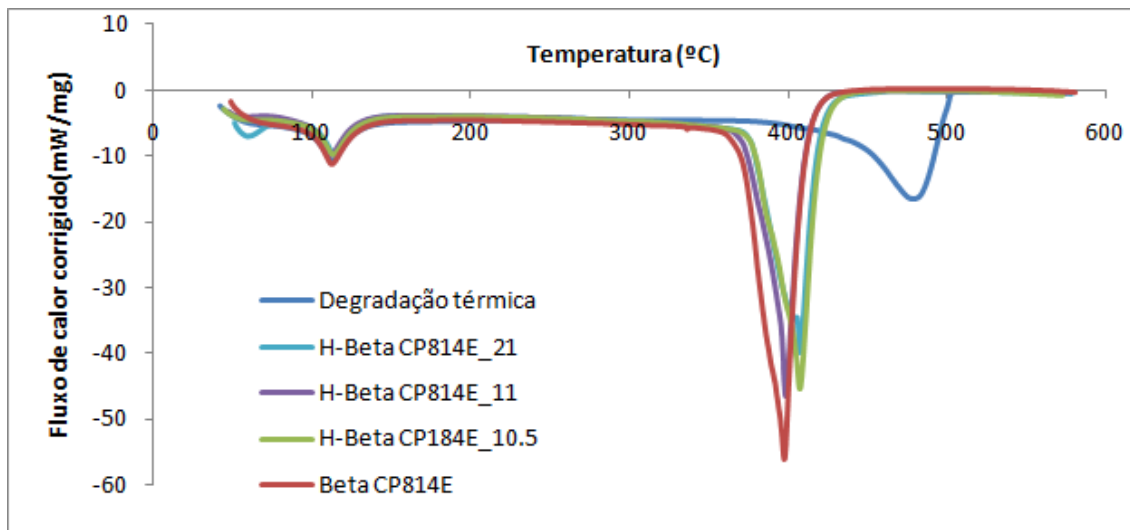
## **4. Resultados e discussão**

### **4.1. Resultados obtidos no TGA/DSC**

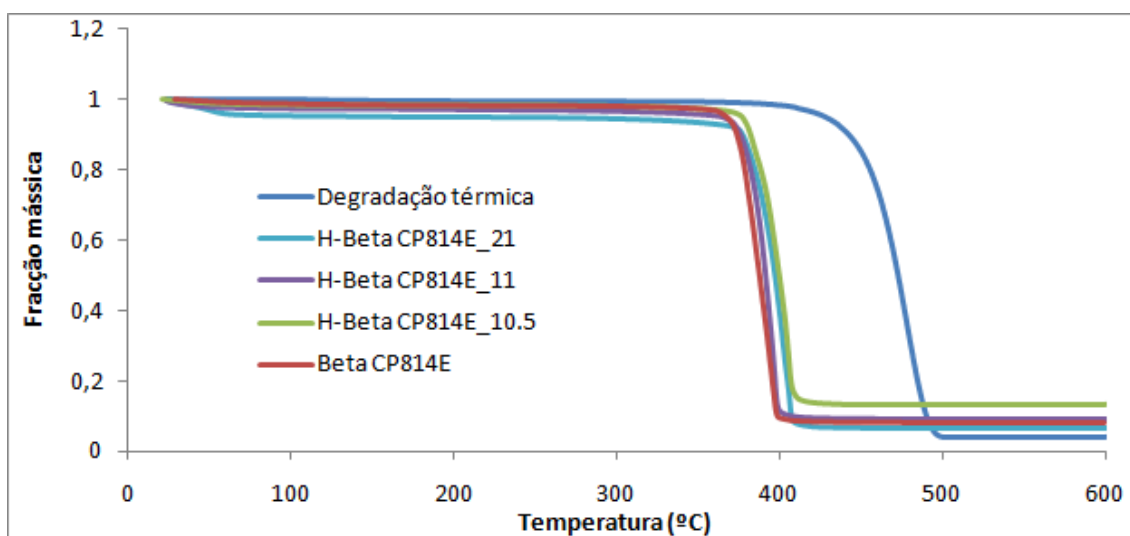
Depois de recolhidos os dados experimentais, procedeu-se ao seu estudo e interpretação. Nesta secção, vão ser representados os gráficos do fluxo de calor corrigido e da fracção mássica em função da temperatura. Posteriormente, são apresentadas as temperaturas de degradação térmica e catalítica para cada polímero estudado e catalisador utilizado e as respectivas percentagens de coque.

#### 4.1.1. PEBD 1970C

Para os ensaios com o PEBD 1970C, obtiveram-se os seguintes perfis de degradação térmica e catalítica (**Figura 4.1-4.2**):



**Figura 4. 1 - Fluxo de calor corrigido obtido na degradação térmica/catalítica do PEBD 1970C**



**Figura 4. 2 - Fração mássica obtida no cracking térmico/catalítico do PEBD 1970C**

As temperaturas de degradação e a quantidade de coque formado no 3º ciclo estão evidenciadas na tabela seguinte:

**Tabela 4. 1 – Temperaturas de degradação e percentagens de coque do PEBD 1970C**

	Degradação Térmica	H-Beta CP814E_21	H-Beta CP814E_11	H-Beta CP814E_10.5	Beta CP814E
<b>Temp. degradação (°C)</b>	479,6	407,4	406,1	398,7	397,3
<b>Coque (%)</b>	-	12,8	8,7	5,3	8,9



#### 4.1.2. PEBD 3235FG

Para os ensaios com o PEBD 3235FG, obtiveram-se os seguintes perfis de degradação térmica e catalítica (**Figura 4.3-4.4**):

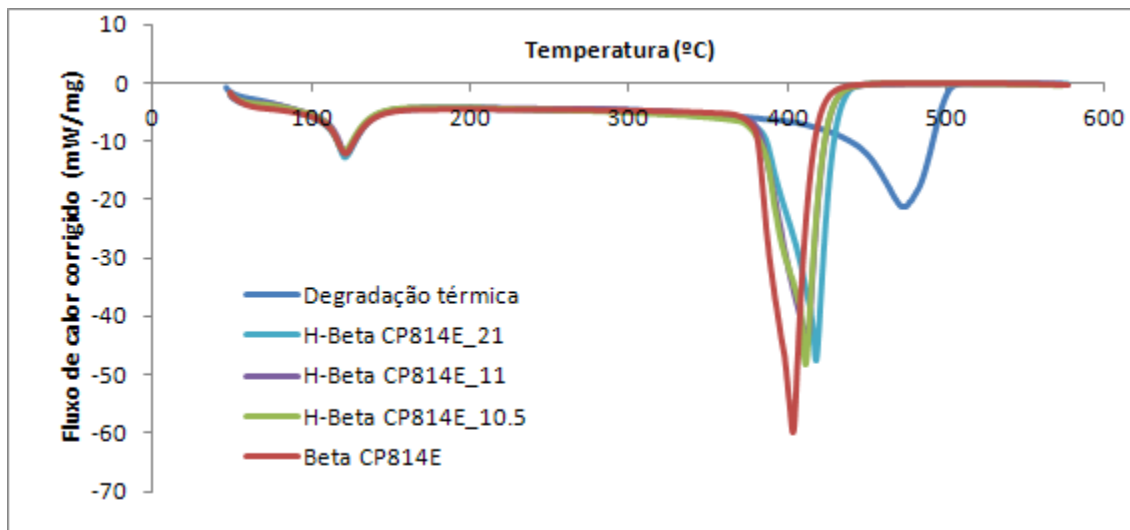


Figura 4. 3 - Fluxo de calor corrigido obtido na degradação térmica/catalítica do PEBD 3235FG

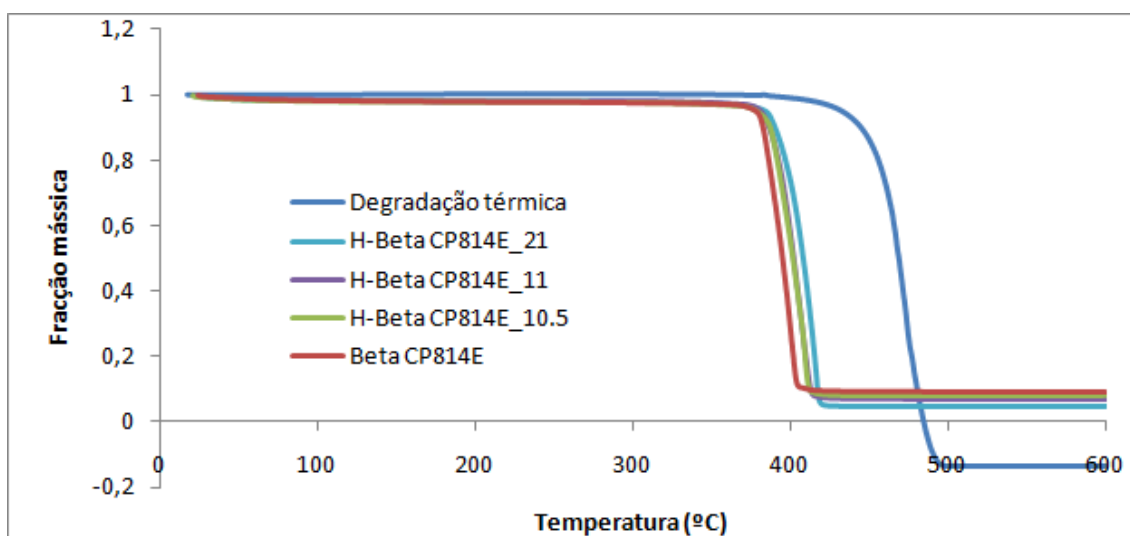


Figura 4. 4 - Fração mássica obtida no cracking térmico/catalítico do PEBD 3235FG

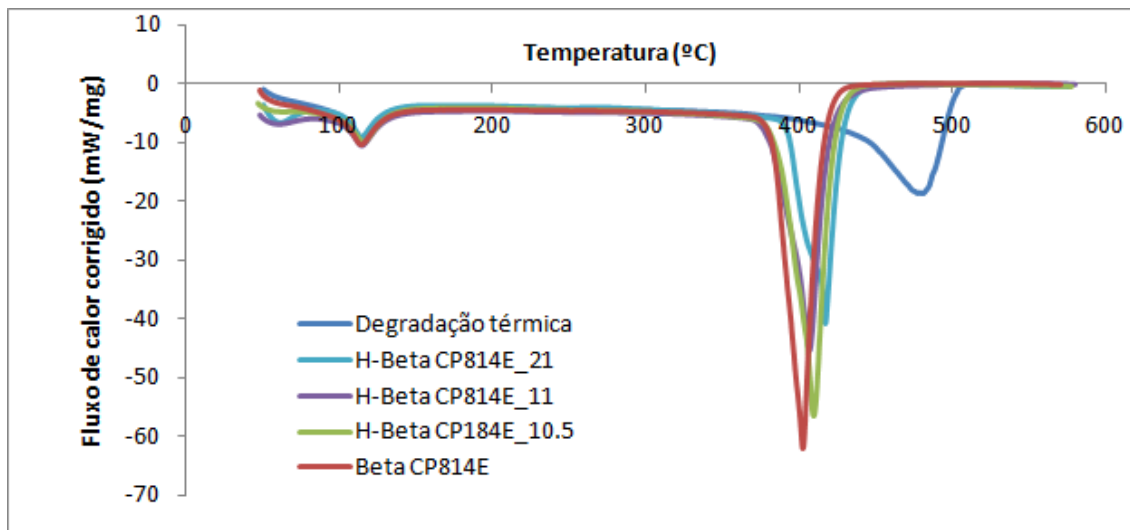
As temperaturas de degradação e a quantidade de coque formado no 3º ciclo estão evidenciadas na tabela seguinte:

Tabela 4. 2 – Temperatura de degradação e quantidade de coque formado para o PEBD 3235FG

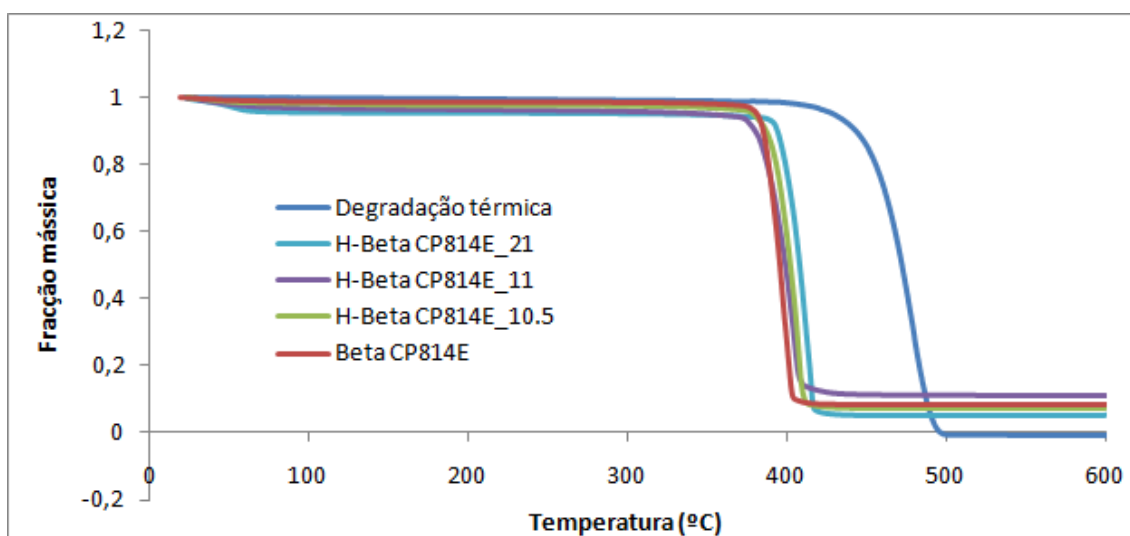
	Degradação Térmica	H-Beta CP814E_21	H-Beta CP814E_11	H-Beta CP814E_10.5	Beta CP814E
<b>Temp. degradação (°C)</b>	473,5	418,1	411,7	411,2	403,2
<b>Coque (%)</b>	-	16,2	13,5	9,3	13,5

#### 4.1.3. PEBD 2212FA

Para os ensaios com o PEBD 2212FA, obtiveram-se os seguintes perfis de degradação térmica e catalítica (**Figura 4.5-4.6**):



**Figura 4. 5 - Fluxo de calor corrigido obtido na degradação térmica/catalítica do PEBD 2212FA**



**Figura 4. 6 - Fração mássica obtida no cracking térmico/catalítico do PEBD 2212FA**

As temperaturas de degradação e a quantidade de coque formado no 3º ciclo estão evidenciadas na tabela seguinte:

**Tabela 4. 3 – Temperatura de degradação e quantidade de coque formado para o PEBD 2212FA**

	Degradação Térmica	H-Beta CP814E_21	H-Beta CP814E_11	H-Beta CP814E_10.5	Beta CP814E
<b>Temp. degradação (°C)</b>	479,5	416,5	409,5	406,6	402,6
<b>Coque (%)</b>	-	8,9	10,3	10,4	8,8

#### 4.1.4. PEBD 2221FG

Para os ensaios com o PEBD 2221FG, obtiveram-se os seguintes perfis de degradação térmica e catalítica (**Figura 4.7-4.8**):

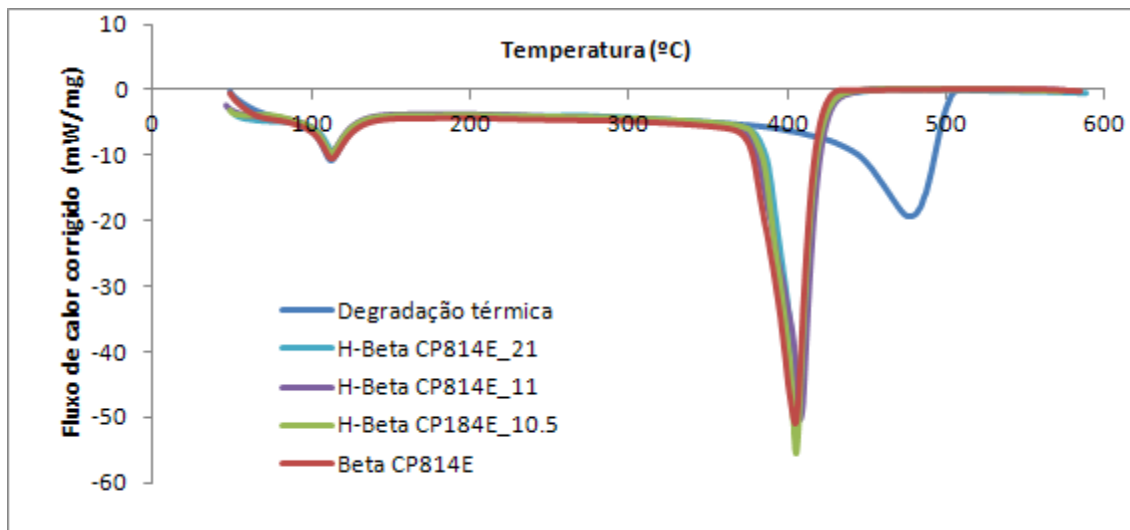


Figura 4. 7 - Fluxo de calor corrigido obtido na degradação térmica/catalítica do PEBD 2221FG

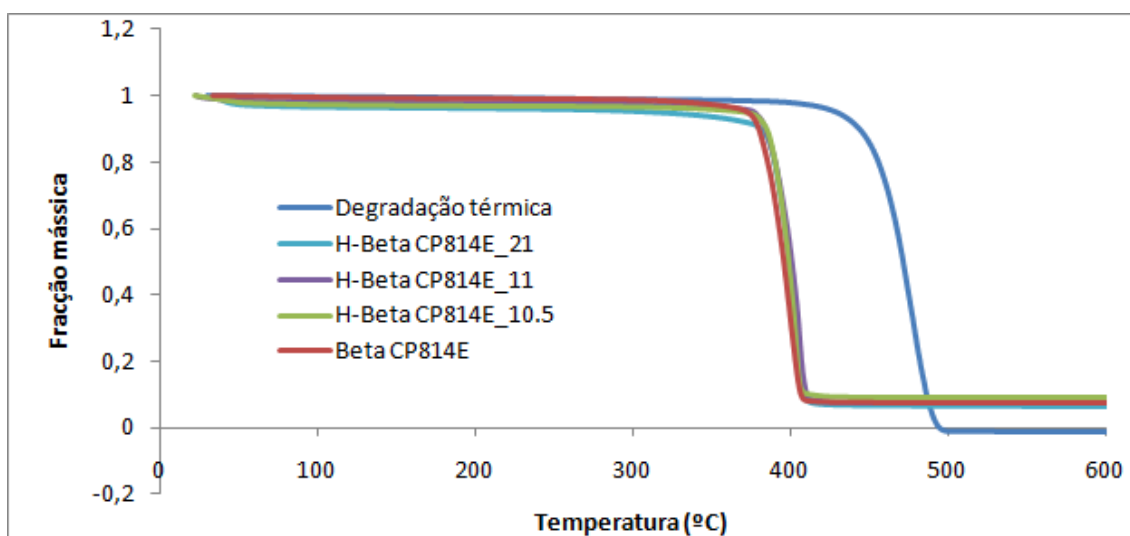


Figura 4. 8 - Fração mássica obtida no cracking térmico/catalítico do PEBD 2221FG

As temperaturas de degradação e a quantidade de coque formado no 3º ciclo estão evidenciadas na tabela seguinte:

Tabela 4. 4 – Temperatura de degradação e quantidade de coque formado para o PEBD 2221FG

	Degradação Térmica	H-Beta CP814E_21	H-Beta CP814E_11	H-Beta CP814E_10.5	Beta CP814E
<b>Temp. degradação (°C)</b>	477,6	408,1	407,7	405,7	405,5
<b>Coque (%)</b>	-	8,7	9,4	11,3	10,6

#### 4.1.5. PEBD 2221F

Para os ensaios com o PEBD 2221F, obtiveram-se os seguintes perfis de degradação térmica e catalítica (**Figura 4.9-4.10**):

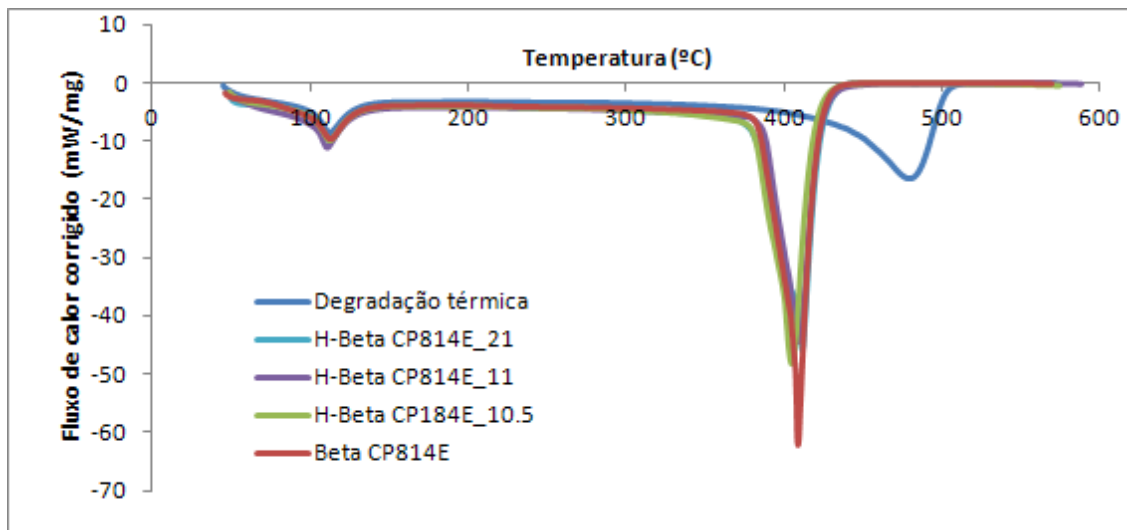


Figura 4. 9 - Fluxo de calor corrigido obtido na degradação térmica/catalítica do PEBD 2221F

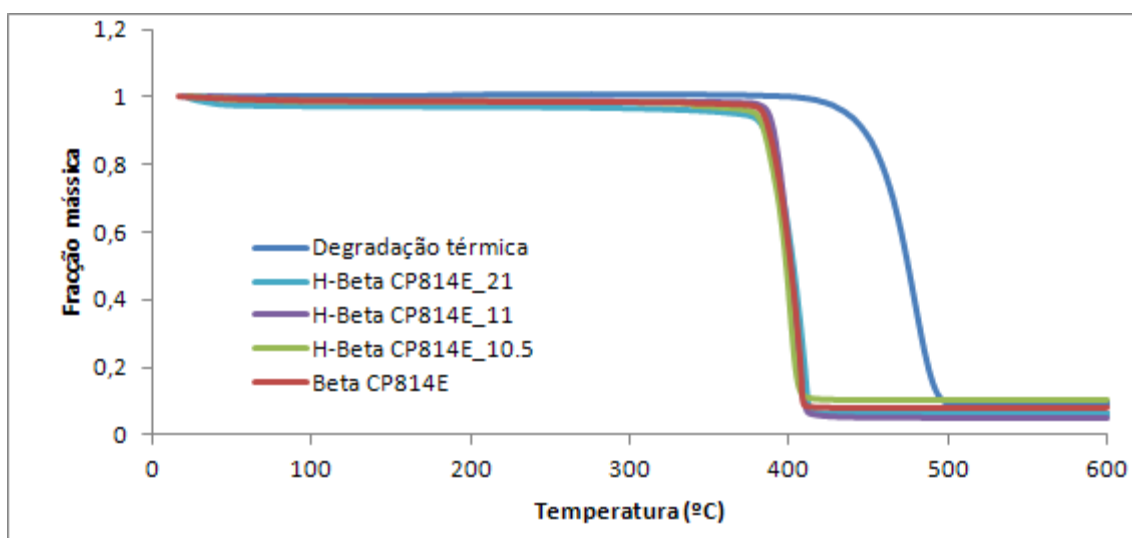


Figura 4. 10 - Fracção mássica obtida no cracking térmico/catalítico do PEBD 2221F

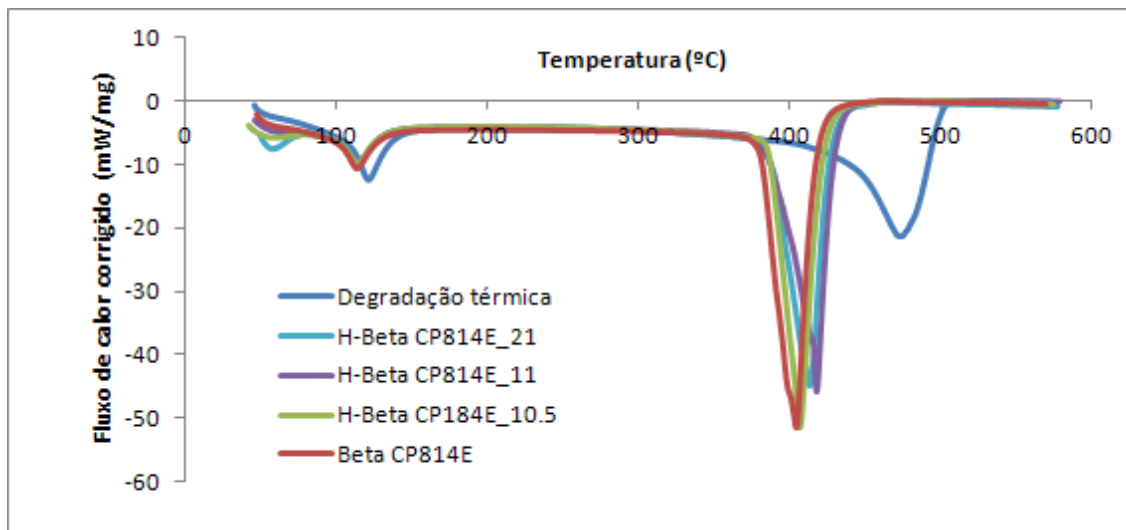
As temperaturas de degradação e a quantidade de coque formado no 3º ciclo estão evidenciadas na tabela seguinte:

Tabela 4. 5 – Temperatura de degradação e quantidade de coque formado para o PEBD 2221F

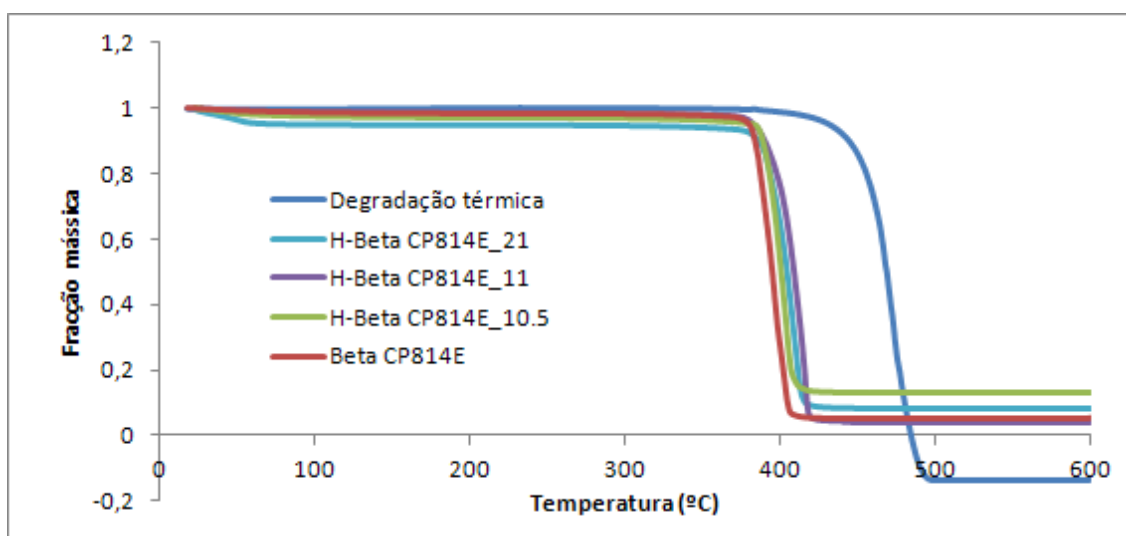
	Degradação Térmica	H-Beta CP814E_21	H-Beta CP814E_11	H-Beta CP814E_10.5	Beta CP814E
<b>Temp. degradação (°C)</b>	479,0	411,3	409,4	408,3	404,9
<b>Coque (%)</b>	-	12,9	18,0	7,1	13,2

#### 4.1.6. PEBD 2203F

Para os ensaios com o PEBD 2203F, obtiveram-se os seguintes perfis de degradação térmica e catalítica (**Figura 4.11-4.12**):



**Figura 4. 11 - Fluxo de calor corrigido obtido na degradação térmica/catalítica do PEBD 2203F**



**Figura 4. 12 - Fração mássica obtida no cracking térmico/catalítico do PEBD 2203F**

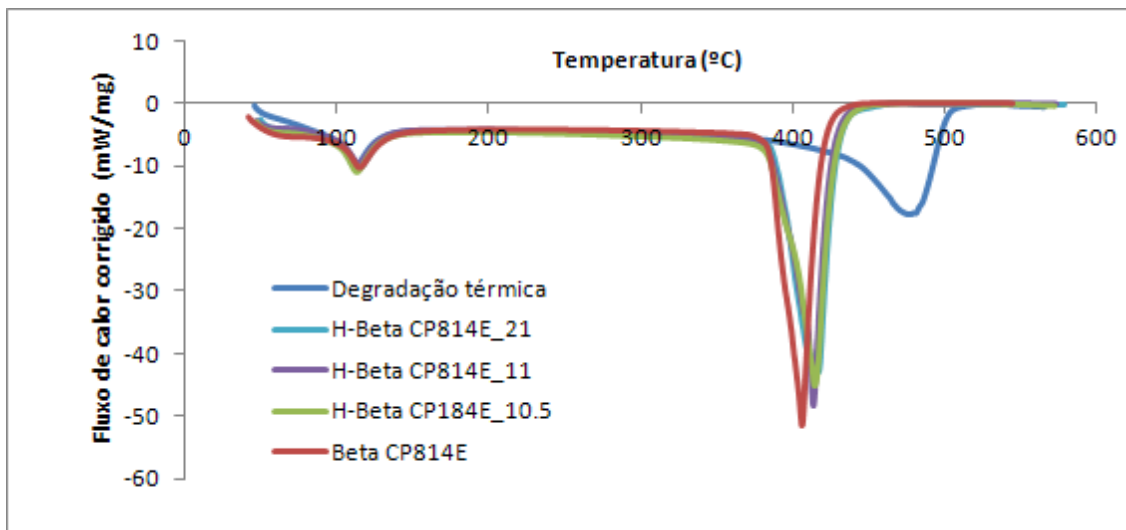
As temperaturas de degradação e a quantidade de coque formado no 3º ciclo estão evidenciadas na tabela seguinte:

**Tabela 4. 6 – Temperatura de degradação e quantidade de coque formado para o PEBD 2203F**

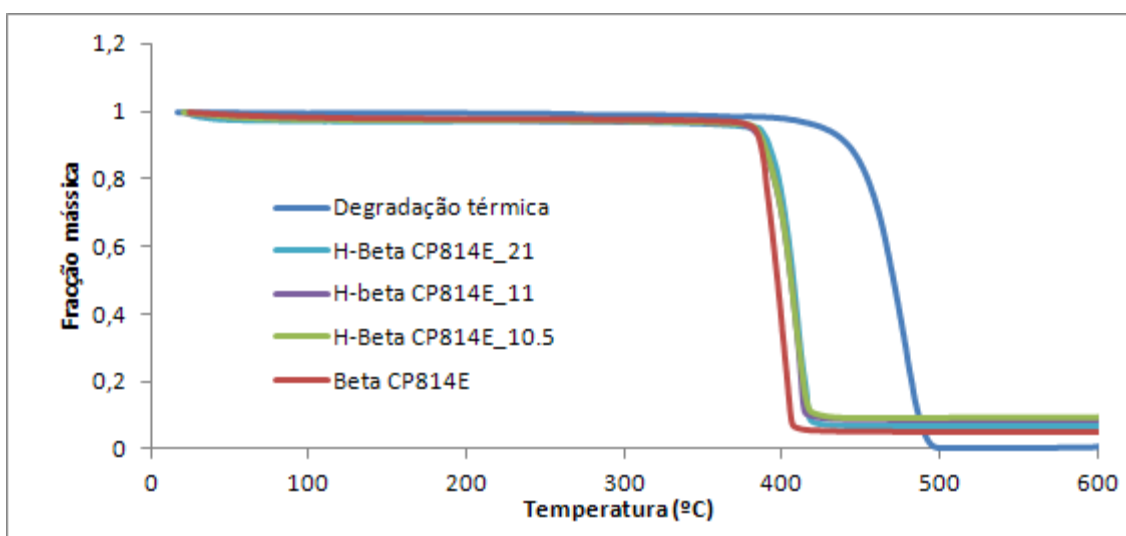
	Degradação Térmica	H-Beta CP814E_21	H-Beta CP814E_11	H-Beta CP814E_10.5	Beta CP814E
<b>Temp. degradação (°C)</b>	478,4	417,5	413,2	406,7	405,0
<b>Coque (%)</b>	-	11,2	21,8	7,9	20,7

#### 4.1.7. PEBD 2203FA

Para os ensaios com o PEBD 2203FA, obtiveram-se os seguintes perfis de degradação térmica e catalítica (**Figura 4.13-4.14**):



**Figura 4. 13 - Fluxo de calor corrigido obtido na degradação térmica/catalítica do PEBD 2203FA**



**Figura 4. 14 - Fração mássica obtida no cracking térmico/catalítico do PEBD 2203FA**

As temperaturas de degradação e a quantidade de coque formado no 3º ciclo estão evidenciadas na tabela seguinte:

**Tabela 4. 7 – Temperatura de degradação e quantidade de coque formado para o PEBD 2203FA**

	Degradação Térmica	H-Beta CP814E_21	H-Beta CP814E_11	H-Beta CP814E_10.5	Beta CP814E
<b>Temp. degradação (°C)</b>	477,1	414,5	413,6	413,6	405,9
<b>Coque (%)</b>	-	10,2	12,8	9,8	15,9

#### 4.1.8. Discussão dos resultados obtidos por TGA/GSC

Ao analisar as curvas de fluxo de calor para todos os polímeros estudados, são bem visíveis dois picos endotérmicos: fusão e cracking do composto.

O primeiro pico endotérmico, correspondente à fusão, ocorre entre os 100<sup>o</sup>-130<sup>o</sup>C. Este intervalo de temperatura está próximo do intervalo de tempo que se encontra numa base de dados sobre o PEBD e que é o intervalo 125<sup>o</sup>C-136<sup>o</sup>C<sup>4</sup>. Os valores do intervalo de fusão variam ligeiramente do valor publicado. Isto pode estar relacionado com o facto de não ter trabalhado com amostras de PEBD puros mas sim com amostras de PEBD previamente tratados e utilizados para os mais variados fins.

O segundo pico endotérmico, correspondente ao cracking do composto, tem início nos 280-300<sup>o</sup>C. Neste momento, o fluxo de calor corrigido começa a sofrer uma diminuição acentuada e, a acompanhar esta tendência, a fracção mássica também começa a diminuir. Estes resultados estão de acordo com o que foi referido na introdução, pois para temperaturas acima dos 280<sup>o</sup>C, o peso molecular começa a diminuir e há logo formação de compostos voláteis e, por volta dos 370<sup>o</sup>C, é a reacção de despolimerização que domina todo o processo. Perto dos 400<sup>o</sup>C, começa a haver uma queda acentuada também na fracção mássica, pois é nesta altura que há formação de hidrocarbonetos voláteis (**Secção 2.3.2.3.**).

Conforme é visível em todos os gráficos das curvas de fluxo de calor, o primeiro pico fica sempre sobreposto. No entanto, no segundo pico já há uma grande diferença entre a degradação térmica e a catalítica, pois o uso de catalisadores torna a reacção mais rápida e, consequentemente, fazem com que a temperatura de degradação catalítica seja inferior à térmica. Com o uso de catalisadores, o cracking começa praticamente sempre por volta dos 370<sup>o</sup>C, enquanto que para o caso da degradação térmica, o cracking só tem início depois dos 400<sup>o</sup>C.

Quando se analisa os gráficos de fracção mássica, verifica-se que há apenas diminuição quando a reacção de cracking se inicia, pois é nesta altura que as ligações são quebradas e os produtos voláteis saem da termobalança. No caso do PEBD 3235FG e PEBD 2203F, verifica-se que a massa do cracking catalítico termina com valores negativos. Este facto justifica-se por um erro no programa utilizado para recolher os valores obtidos, pois é impossível haver valores de massa negativos.

Analisando as temperaturas de degradação, há sempre uma grande diferença entre as amostras com catalisadores e as sem catalisadores, sendo que, como já foi referido, as temperaturas mais baixas correspondem aos catalisadores mais ácidos.

As percentagens de coque que ficaram depositados no fim de cada experiência situam-se, em média, nos 12%, para todas as amostras estudadas. Estes resultados são coerentes com estudos previamente apresentados [67], em que se justifica esta percentagem de coque pela estrutura dos poros do zeólito Beta.

---

<sup>4</sup> Consultado a 7 de Setembro de 2011 em:  
<http://www.matbase.com/material/polymers/commodity/lDpe/properties>

Pelos resultados obtidos, conclui-se que as temperaturas de degradação e as quantidades de coque não são influenciadas pelos aditivos. No entanto, de entre todas as amostras estudadas, a que apresentou melhores resultados foi o PEBD 1970C. Para esta amostra obteve-se uma temperatura de degradação mais baixa e uma menor quantidade de coque quando comparado com todas as outras amostras

## 4.2. Modelo Cinético aplicado

O modelo cinético aplicado aos dados experimentais está descrito num artigo já publicado [68]. Este modelo assume que as moléculas de polímero podem ser tão largas como as cadeias dos alcenos, com  $n$  átomos de carbono, e que o número de ligações C-C por unidade de massa,  $N^*$ , é dado por:

$$\frac{1}{N^*} = \frac{1}{n} \quad (1)$$

Como as moléculas de polietileno têm um elevado número de carbonos, não sabemos ao certo qual é o valor de  $n$ . Assim, assumimos um valor grande, fazendo-o tender para infinito. Então, para todos os cálculos feitos utilizando este modelo cinético, —

O balanço às ligações que se quebram tem de ter em conta os dois processos através dos quais as ligações que são quebradas deixam de fazer parte da amostra. Assim, esse mesmo balanço terá de ter em conta as reacções de cracking, tanto térmica como catalítica, bem como a perda de ligações por quebrar através da evaporação, ou seja, quando pequenas moléculas arrastam com elas ligações que não foram quebradas<sup>5</sup>.

Para descrever o balanço ao número de ligações na amostra, é assumido que a primeira ordem em relação à concentração da ligação pode ser utilizada para descrever o processo de quebra de ligações . Se  $\bar{n}$  for o número médio de ligações que se perdem para a fase gasosa por unidade de massa de material evaporado, num dado momento, e se  $\dot{m}$  é a taxa de massa perdida obtida de dados experimentais, a equação de balanço ao número de ligações quebráveis é dada por:

$$\frac{dN^*}{dt} = -\dot{m} \bar{n} \quad (2)$$

---

<sup>5</sup> Como exemplo, temos a produção de buteno: este alceno tem uma ligação que se quebra e, quando é evaporado, esta ligação é perdida para o gás. Por outro lado, se o eteno for evaporado, nenhuma ligação quebrável é perdida



O número médio de ligações que se perdem para a fase gasosa,  $\bar{n}$ , varia com o tempo de reacção e vem dado por:

$$(3)$$

A taxa constante dependente da temperatura,  $k$ , é descrita pela lei de Arrhenius:

$$(4)$$

, onde:

- Temperatura de referência escolhida de entre os valores experimentais – neste caso a temperatura escolhida foi 300°C (573K)
- Energia de activação da reacção
- Constante cinética à temperatura de referência

Esta expressão é descrita pela lei de Arrhenius porque pretende-se reduzir a correlação de parâmetros durante os processos de ajuste.

Durante um ciclo de degradação da amostra, o catalisador perde uma quantidade significativa da sua actividade. Essa desactivação não é tida em consideração neste modelo cinético para o manter como o mais simples possível. O facto de a desactivação ter pouco impacto na computação de resultados pode estar ligado ao facto de que o termo cinético no balanço de energia interessa apenas para o início da reacção e que para temperaturas elevadas, onde a desactivação deve ter um maior impacto, o termo dominante do balanço de energia é a evaporação.

O balanço de energia ao cadinho permite estimar o fluxo de calor tal como é medido pelo aparelho utilizado (TGA/DSC), assumindo que o aparelho é capaz de compensar correctamente os fluxos necessários. Assim, existem três contribuições para o fluxo de calor: o calor necessário para aquecer a amostra, a entalpia consumida pelo processo de quebra de ligações e a entalpia de evaporação dos produtos, Tendo em conta estas considerações, o fluxo de calor é dado por:

$$\dot{Q} = \dot{m} C_p \frac{dT}{dt} + \dot{m} \Delta H_{\text{lig}} + \dot{m} \Delta H_{\text{vap}} \quad (5)$$

, onde:

- Massa da amostra num dado momento, que é obtido experimentalmente
- Capacidade calorífica média do polímero
  - Entalpia média das ligações C-C que são quebradas
  - Entalpia de vaporização média por unidade de massa

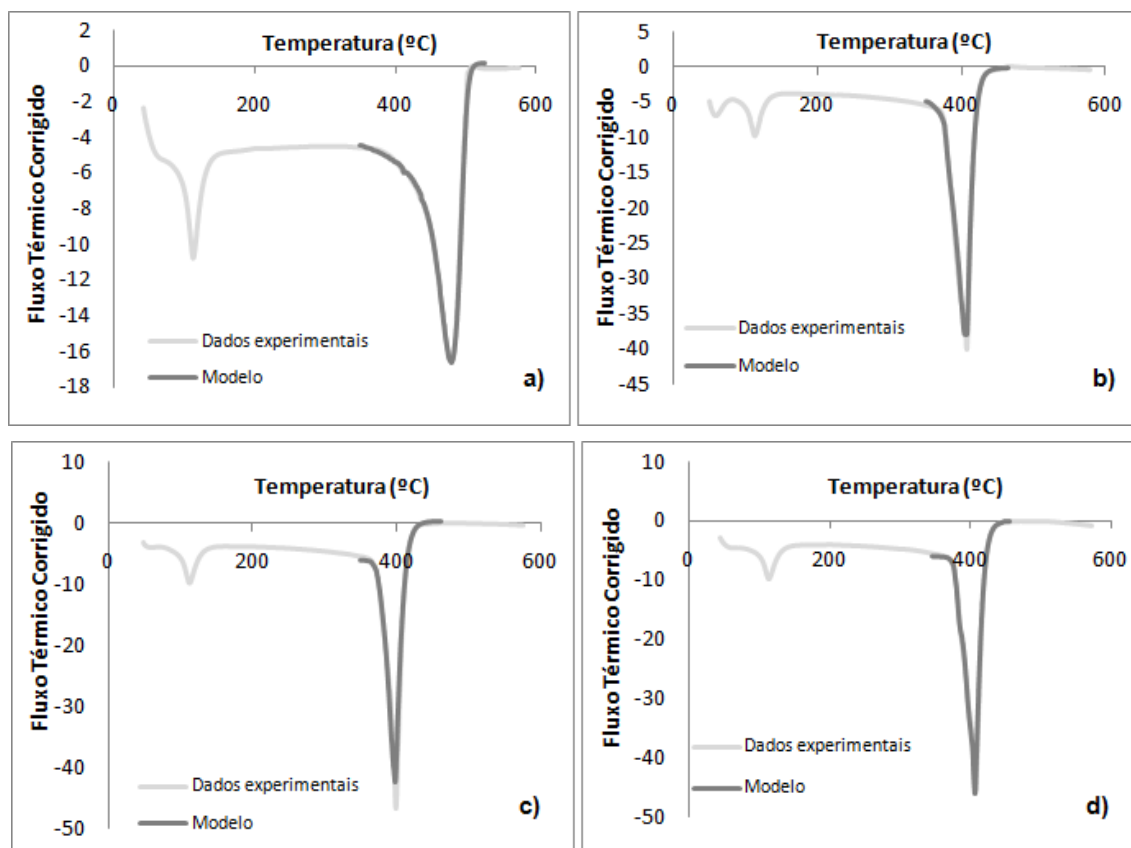
Este modelo não é completo, pois não permite a computação da curva de massa que é utilizada directamente dos dados experimentais. De facto, o modelo fornece apenas uma forma racional de estabelecer uma relação quantitativa entre as curvas do TG e do DSC.

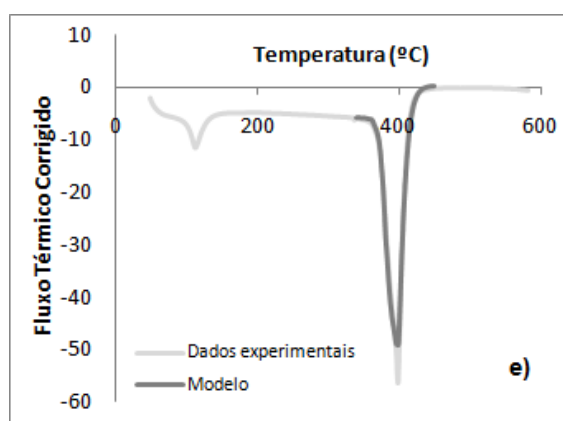
O ajuste deste modelo com o fluxo de calor experimental, dentro da gama de temperaturas na qual o processo de pirólise ocorre, foi feito através da utilização de uma ferramenta do *Excel®*, chamada de Solver, e que permite um ajuste dos valores teóricos com os valores experimentais através do ajuste de oito parâmetros: , , , , , , , .

#### 4.2.1. Resultados do modelo cinético

##### 4.2.1.1. PEBD 1970C

Para o PEBD 1970C, obtiveram-se os seguintes ajustes (**Figura 4.15**):





**Figura 4. 15 - Ajuste aos valores experimentais por aplicação do modelo cinético para o PEBD 1970C: a) Degradação térmica; b) H-Beta CP814E\_21; c) H-Beta CP814E\_11; d) H-Beta CP814E\_10.5; e) Beta CP814E.**

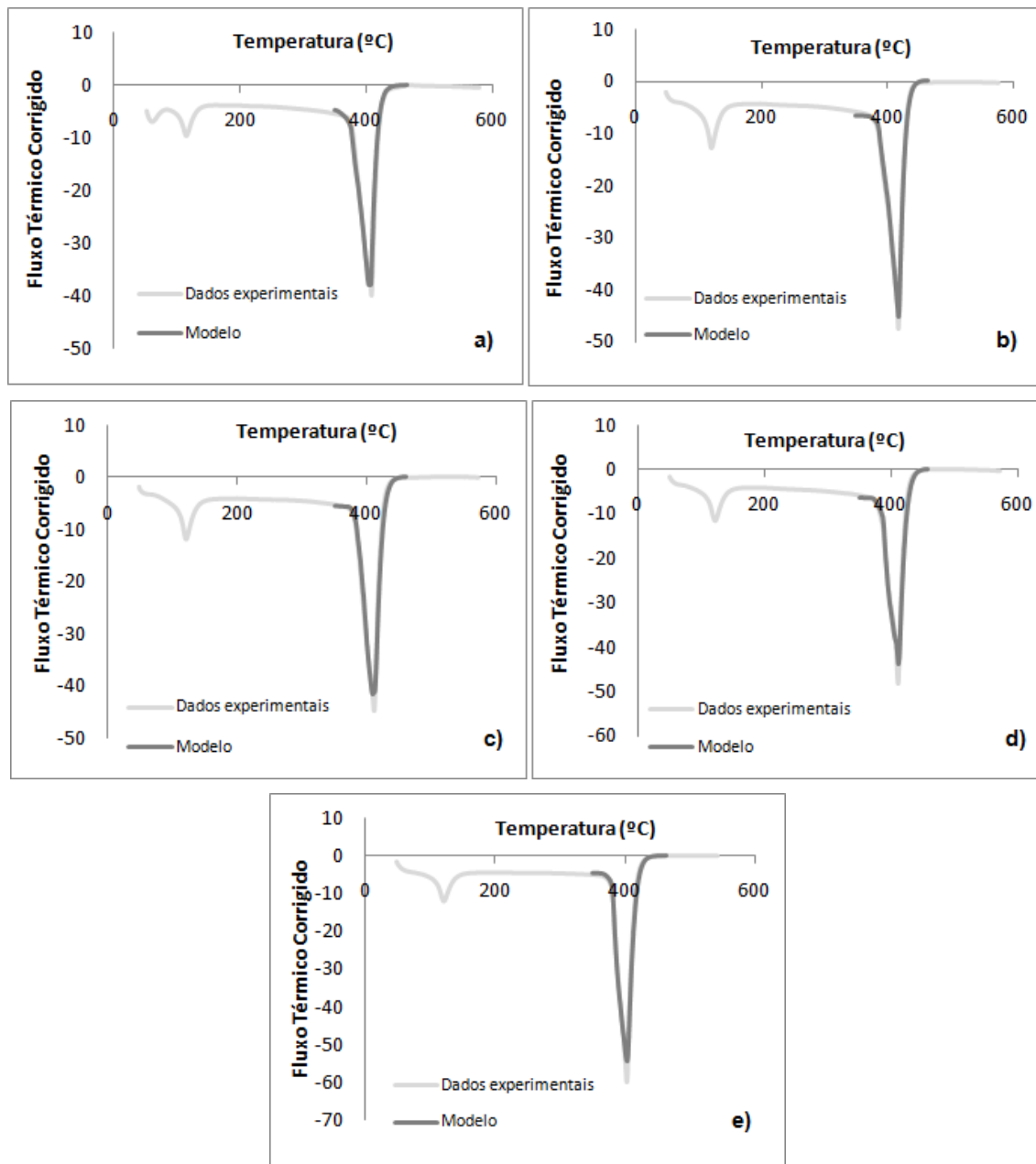
Após ter sido aplicado o modelo cinético, verifica-se que em todos os casos se obteve um bom ajuste aos valores experimentais. Com este ajuste, obtiveram-se os seguintes parâmetros cinéticos (**Tabela 4.8**):

**Tabela 4. 8 – Parâmetros cinéticos obtidos para o PEBD 1970C**

Parâmetros	Degradação Térmica	H-Beta CP814E_21	H-Beta CP814E_11	H-Beta CP814E_10.5	Beta CP814E
$k_{ref} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	5,0E-04	6,6E-04	4,8E-03	1,2E-02	9,8E-03
$E_a \text{ (kJ/mol)}$	34,34	71,42	7,35	5,66	0,56
$\Delta H_{C-C} \text{ (kJ/mol)}$	248,44	331,99	8,16	16,22	1,59
$\alpha \text{ (mol/g)}$	9,7E-04	1,1E-03	2,2E-03	2,2E-03	3,0E-03
$E_a^{\alpha} \text{ (kJ/mol)}$	76,86	113,69	116,69	106,44	142,84
$\Delta H_{vap} \text{ (J/g)}$	318,13	494,74	518,77	626,36	731,62
$C_p \text{ (J/g.K)}$	1,82	0,28	3,44	2,33	3,15

#### 4.2.1.2. PEBD 3235FG

Para o PEBD 3235FG, obtiveram-se os seguintes ajustes (**Figura 4.16**):



**Figura 4. 16 - Ajuste aos valores experimentais por aplicação do modelo cinético para o PEBD 3235FG: a) Degradação térmica; b) H-Beta CP814E\_21; c) H-Beta CP814E\_11; d) H-Beta CP814E\_10.5; e) Beta CP814E.**

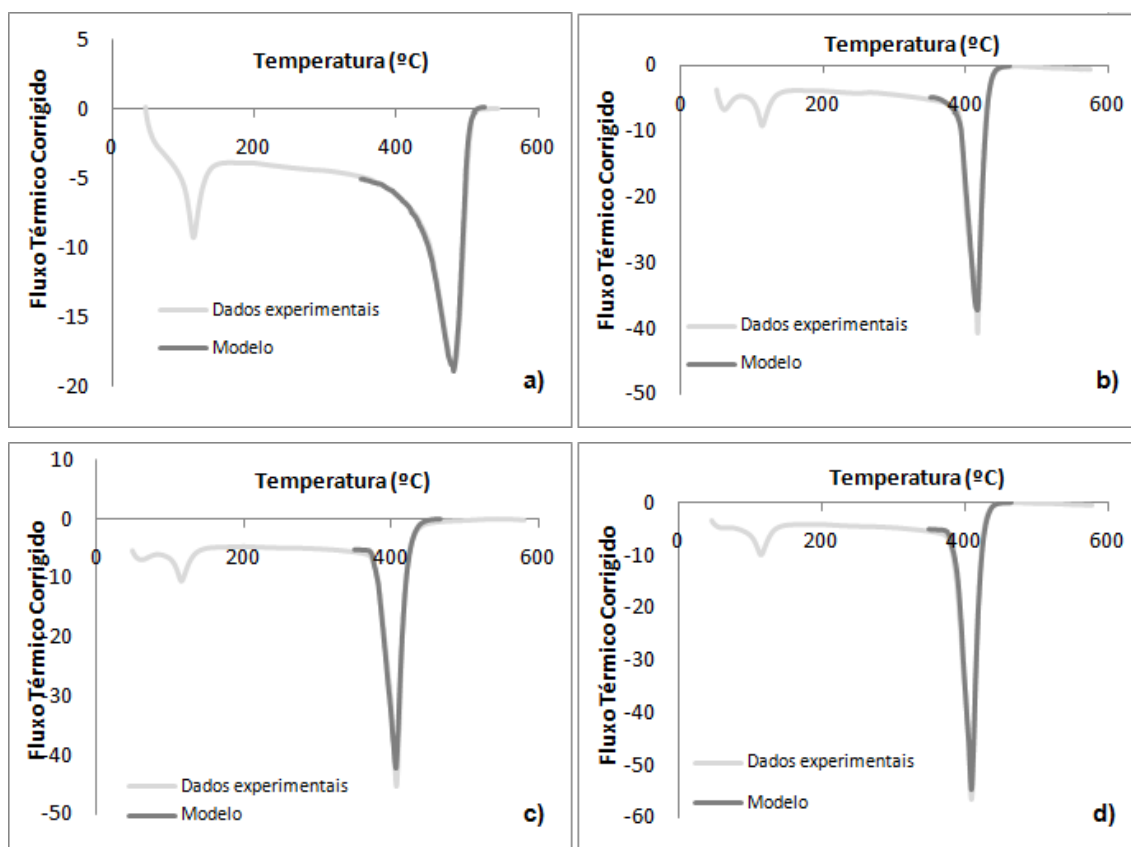
Após ter sido aplicado o modelo cinético, verifica-se que em todos os casos se obteve um bom ajuste aos valores experimentais. Com este ajuste, obtiveram-se os seguintes parâmetros cinéticos (**Tabela 4.9**):

**Tabela 4. 9 – Parâmetros cinéticos obtidos para o PEBD 3235FG**

Parâmetros	Degradação Térmica	H-Beta CP814E_21	H-Beta CP814E_11	H-Beta CP814E_10.5	Beta CP814E
$k_{ref} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	1,7E-04	3,1E-03	1,4E-02	1,1E-02	1,2E-02
$E_a \text{ (kJ/mol)}$	155,74	2,05	1,58	1,42	1,38
$\Delta H_{C-C} \text{ (kJ/mol)}$	6,08	4,62	0,80	0,31	0,32
$\alpha \text{ (mol/g)}$	2,1E-03	1,6E-03	2,0E-03	4,1E-03	4,3E-03
$E_a^{\alpha} \text{ (kJ/mol)}$	42,95	131,80	131,50	140,98	131,13
$\Delta H_{vap} \text{ (J/g)}$	277,55	550,36	609,62	604,09	753,75
$C_p \text{ (J/g.K)}$	3,32	3,38	3,08	3,56	2,64

#### 4.2.1.3. PEBD 2212FA

Para o PEBD 2212FA, obtiveram-se os seguintes ajustes (**Figura 4.17**):



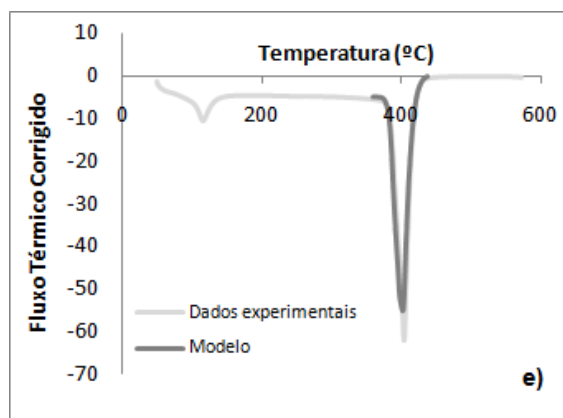


Figura 4. 17 - Ajuste aos valores experimentais por aplicação do modelo cinético para o PEBD 2212FA: a) Degradação térmica; b) H-Beta CP814E\_21; c) H-Beta CP814E\_11; d) H-Beta CP814E\_10.5; e) Beta CP814E.

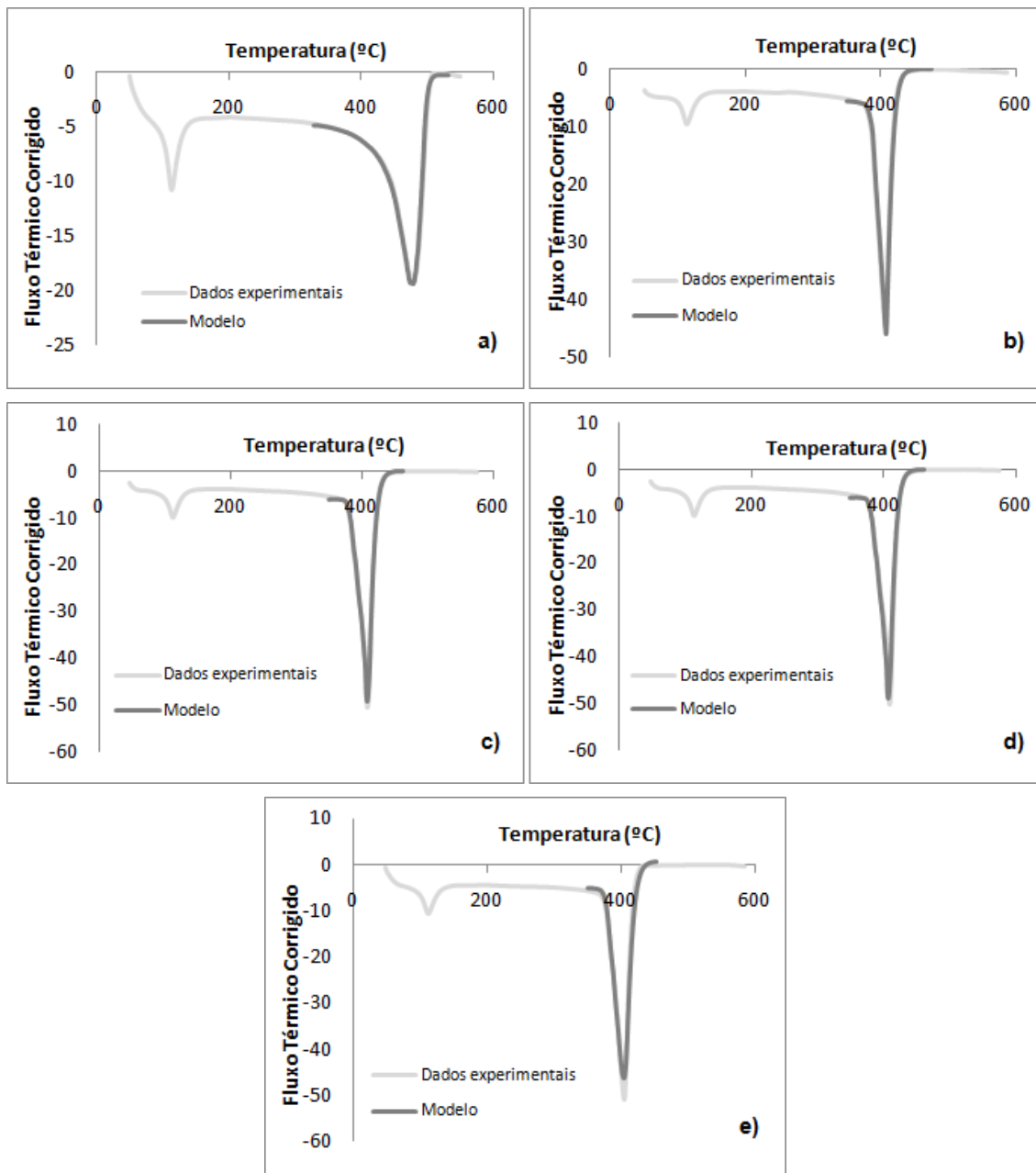
Após ter sido aplicado o modelo cinético, verifica-se que em todos os casos se obteve um bom ajuste aos valores experimentais. Com este ajuste, obtiveram-se os seguintes parâmetros cinéticos (Tabela 4.10):

Tabela 4. 10 – Parâmetros cinéticos obtidos para o PEBD 2212FA

Parâmetros	Degradação Térmica	H-Beta CP814E_21	H-Beta CP814E_11	H-Beta CP814E_10.5	Beta CP814E
$k_{ref} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	1,9E-04	1,3E-03	3,0E-04	1,7E-03	2,6E-03
$E_a \text{ (kJ/mol)}$	74,59	54,92	52,87	7,87	3,60
$\Delta H_{C-C} \text{ (kJ/mol)}$	157,31	198,98	16,05	70,25	33,55
$\alpha \text{ (mol/g)}$	1,0E-03	2,0E-03	2,4E-03	1,0E-02	1,4E-03
$E_a^{\alpha} \text{ (kJ/mol)}$	73,36	86,83	4,88	39,50	122,40
$\Delta H_{vap} \text{ (J/g)}$	302,20	411,02	441,97	614,63	670,73
$C_p \text{ (J/g.K)}$	2,62	0,25	3,52	1,98	2,33

#### 4.2.1.4. PEBD 2221FG

Para o PEBD 2221FG, obtiveram-se os seguintes ajustes (**Figura 4.18**):



**Figura 4. 18 - Ajuste aos valores experimentais por aplicação do modelo cinético para o PEBD 2212FG: a) Degradação térmica; b) H-Beta CP814E\_21; c) H-Beta CP814E\_11; d) H-Beta CP814E\_10.5; e) Beta CP814E.**

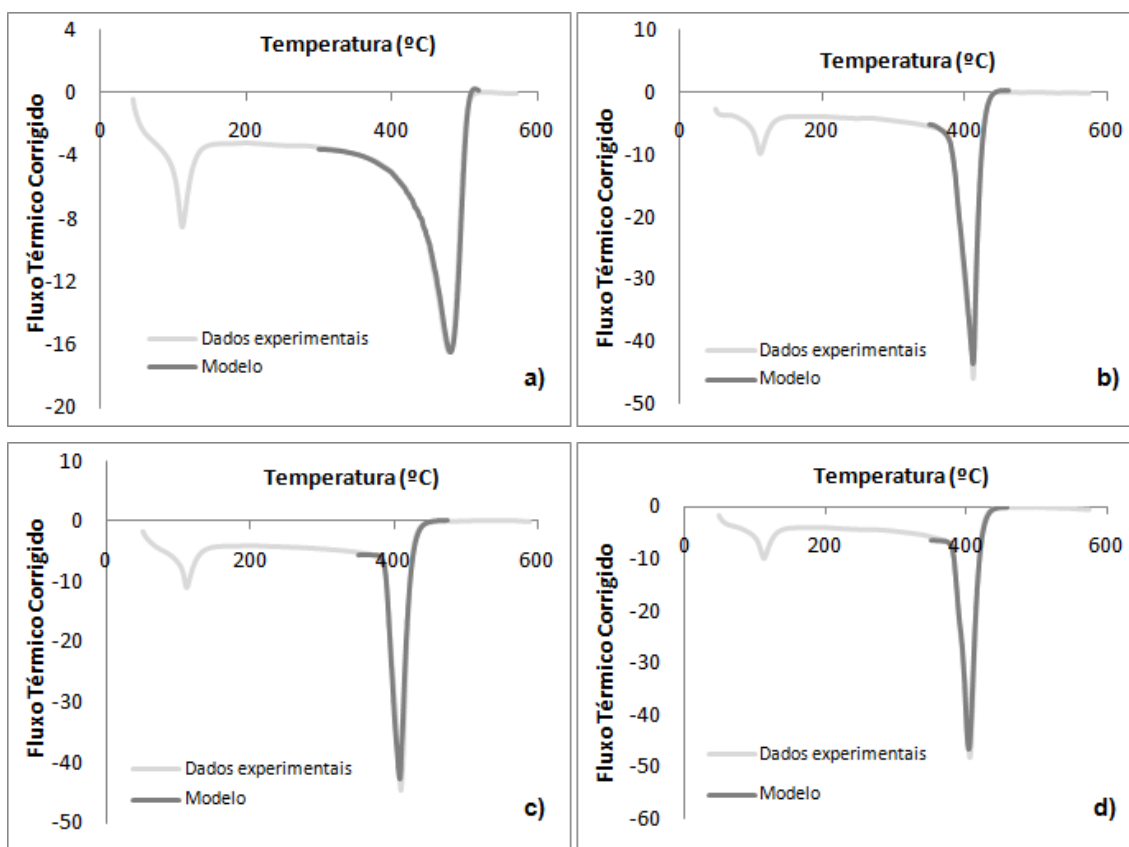
Após ter sido aplicado o modelo cinético, verifica-se que em todos os casos se obteve um bom ajuste aos valores experimentais. Com este ajuste, obtiveram-se os seguintes parâmetros cinéticos (**Tabela 4.11**):

**Tabela 4. 11 – Parâmetros cinéticos obtidos para o PEBD 2221FG**

Parâmetros	Degradação Térmica	H-Beta CP814E_21	H-Beta CP814E_11	H-Beta CP814E_10.5	Beta CP814E
$k_{ref}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	4,6E-05	3,9E-05	3,9E-05	9,7E-04	3,0E-03
$E_a$ (kJ/mol)	84,71	34,17	26,97	2,33	4,32
$\Delta H_{C-C}$ (kJ/mol)	436,19	371,79	367,66	5,86	28,09
$\alpha$ (mol/g)	1,9E-03	2,3E-03	2,3E-03	4,3E-03	2,7E-03
$E_a^\alpha$ (kJ/mol)	60,65	86,74	85,57	136,22	113,23
$\Delta H_{vap}$ (J/g)	283,36	550,30	638,09	638,93	668,51
$C_p$ (J/g.K)	2,61	3,05	3,38	3,02	2,15

#### 4.2.1.5. PEBD 2221F

Para o PEBD 2221F, obtiveram-se os seguintes ajustes (**Figura 4.19**):





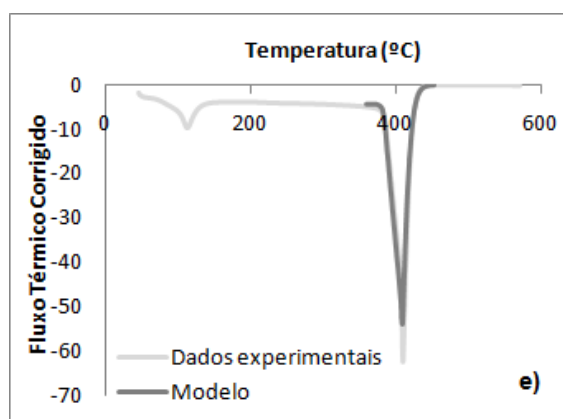


Figura 4. 19 - Ajuste aos valores experimentais por aplicação do modelo cinético para o PEBD 2221F: a) Degradação térmica; b) H-Beta CP814E\_21; c) H-Beta CP814E\_11; d) H-Beta CP814E\_10.5; e) Beta CP814E.

Após ter sido aplicado o modelo cinético, verifica-se que em todos os casos se obteve um bom ajuste aos valores experimentais. Com este ajuste, obtiveram-se os seguintes parâmetros cinéticos (Tabela 4.12)

:

Tabela 4. 12 – Parâmetros cinéticos obtidos para o PEBD 2221F

Parâmetros	Degradação Térmica	H-Beta CP814E_21	H-Beta CP814E_11	H-Beta CP814E_10.5	Beta CP814E
$k_{ref} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	8,00E-05	3,83E-04	2,56E-03	5,15E-03	5,45E-03
$E_a \text{ (kJ/mol)}$	57,29	51,70	4,40	4,06	2,80
$\Delta H_{C-C} \text{ (kJ/mol)}$	697,4668	769,4044	7,2420	3,3554	0,0054
$\alpha \text{ (mol/g)}$	2,12E-03	2,21E-03	2,81E-03	1,06E-03	3,06E-02
$E_a^{\alpha} \text{ (kJ/mol)}$	61,36	89,16	94,62	147,20	176,48
$\Delta H_{vap} \text{ (J/g)}$	299,97	522,03	512,48	591,69	659,00
$C_p \text{ (J/g.K)}$	1,80	0,34	3,16	3,82	2,46

#### 4.2.1.6. PEBD 2203F

Para o PEBD 2203F, obtiveram-se os seguintes ajustes (**Figura 4.20**):

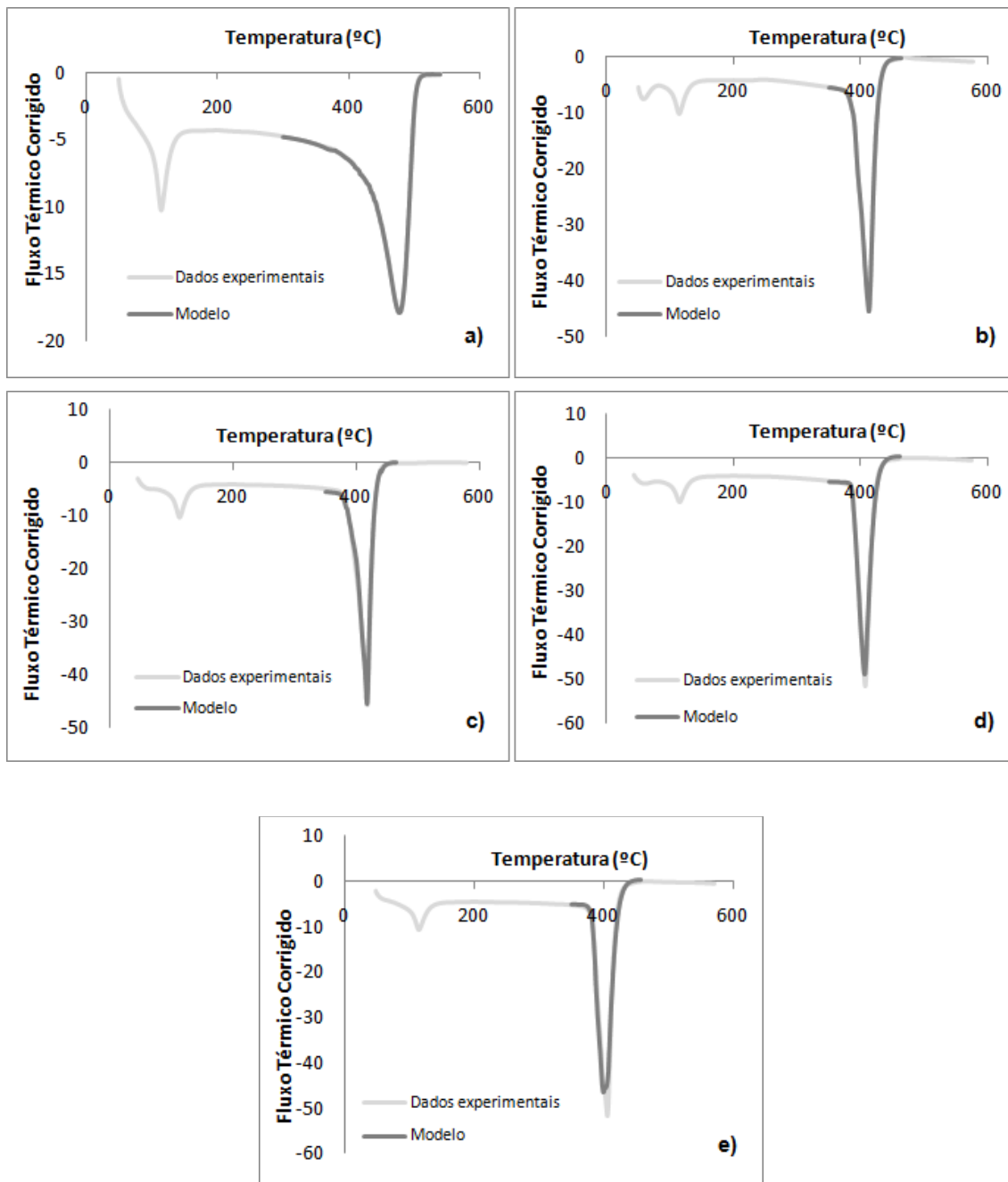


Figura 4. 20 - Ajuste aos valores experimentais por aplicação do modelo cinético para o PEBD 2203F: a) Degradação térmica; b) H-Beta CP814E\_21; c) H-Beta CP814E\_11; d) H-Beta CP814E\_10.5; e) Beta CP814E.

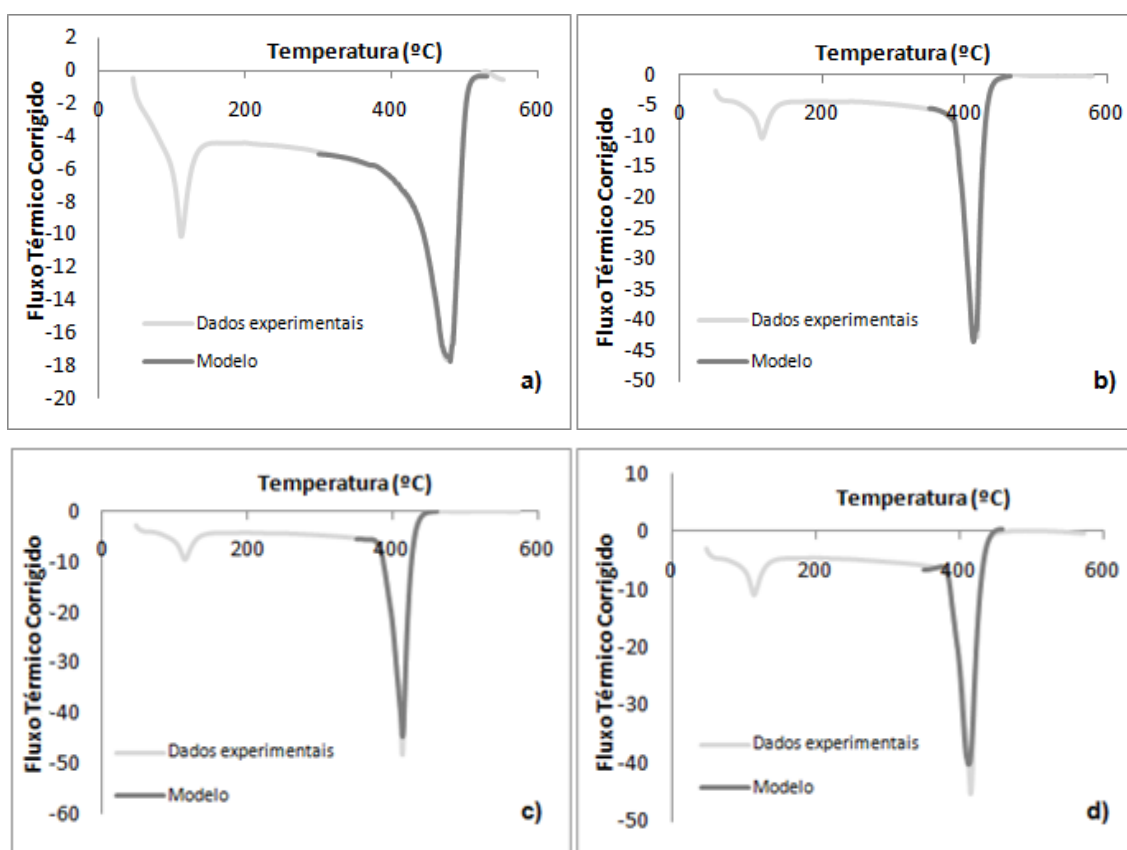
Após ter sido aplicado o modelo cinético, verifica-se que em todos os casos se obteve um bom ajuste aos valores experimentais. Com este ajuste, obtiveram-se os seguintes parâmetros cinéticos (**Tabela 4.13**):

**Tabela 4. 13 – Parâmetros cinéticos obtidos para o PEBD 2203F**

Parâmetros	Degradação Térmica	H-Beta CP814E_21	H-Beta CP814E_11	H-Beta CP814E_10.5	Beta CP814E
$k_{ref} \text{ min}^{-1}$	2,8E-04	2,8E-04	3,0E-04	4,0E-04	1,9E-03
$E_a$ (kJ/mol)	57,27	51,61	41,20	8,96	4,90
$\Delta H_{C-C}$ (kJ/mol)	202,71	205,94	219,02	3,78	37,98
$\alpha$ (mol/g)	1,1E-03	1,3E-03	1,6E-03	2,2E-03	1,6E-03
$E_a^{\alpha}$ (kJ/mol)	72,77	102,97	105,81	195,22	130,60
$\Delta H_{vap}$ (J/g)	316,17	590,49	546,53	607,54	645,71
$C_p$ (J/g.K)	2,63	2,59	2,58	3,09	2,42

#### 4.2.1.7. PEBD 2203FA

Para o PEBD 2203FA, obtiveram-se os seguintes ajustes (**Figura 4.21**):



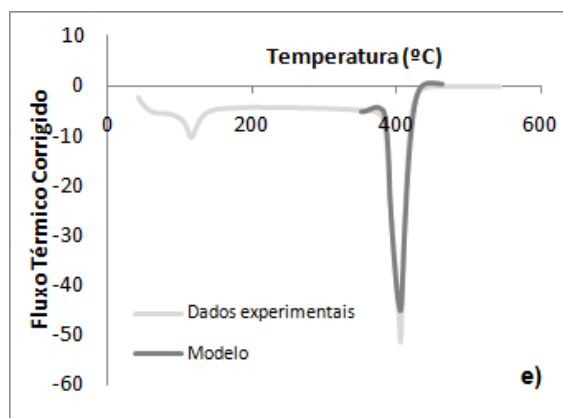


Figura 4. 21 - Ajuste aos valores experimentais por aplicação do modelo cinético para o PEBD 2203FA: a) Degradação térmica; b) H-Beta CP814E\_21; c) H-Beta CP814E\_11; d) H-Beta CP814E\_10.5; e) Beta CP814E.

Após ter sido aplicado o modelo cinético, verifica-se que em todos os casos se obteve um bom ajuste aos valores experimentais. Com este ajuste, obtiveram-se os seguintes parâmetros cinéticos (Tabela 4.14):

Tabela 4. 14 – Parâmetros cinéticos obtidos para o PEBD 2203FA

Parâmetros	Degradação Térmica	H-Beta CP814E_21	H-Beta CP814E_11	H-Beta CP814E_10.5	Beta CP814E
$k_{ref} \text{ min}^{-1}$	2,8E-04	1,2E-04	5,8E-03	4,2E-01	7,4E-01
$E_a$ (kJ/mol)	82,45	53,16	5,41	1,89	1,50
$\Delta H_{C-C}$ (kJ/mol)	74,34	47,70	1,35	0,47	0,39
$\alpha$ (mol/g)	2,75E-03	4,97E-03	4,06E-03	3,66E-02	1,97E-01
$E_a^\alpha$ (kJ/mol)	52,06	59,69	69,29	35,57	19,32
$\Delta H_{vap}$ (J/g)	282,81	523,90	564,91	627,52	713,91
$C_p$ (J/g.K)	2,93	0,75	3,25	3,06	2,02

#### 4.2.1.8. Discussão

De uma forma geral, quando se analisam os valores dos parâmetros obtidos, verifica-se que a tendência é a mesma.

À medida que a acidez dos zeólitos aumenta, a constante cinética ( $k_{ref}$ ), à temperatura de referência (300°C), aumenta. Este crescimento está de acordo com o que se esperava obter, pois os zeólitos mais ácidos têm uma maior eficiência nas reacções de pirólise.

Quando se passa da degradação térmica para a degradação catalítica, observa-se uma queda acentuada no valor da energia de activação ( $E_a$ ), sendo que para catalisadores mais ácidos, a energia de activação é mais baixa. Isto também está de acordo com o que se esperava, pois quanto mais ácido for o zeólito, mais rápida é a reacção e, consequentemente, menos energia é necessário fornecer para se iniciar o cracking da cadeia polimérica.

As entalpias de ligação ( $\Delta H_{C-C}$ ) vão . Conclui-se que, para catalisadores mais ácidos, é necessário fornecer menos energia para quebrar as ligações entre átomos, facilitando assim a formação de produtos.

Os valores obtidos para o valor médio das ligações perdidas para a fase gasosa ( $\alpha$ ) estão sempre dentro da mesma ordem de grandeza.

A energia de activação para quebra de ligações ( $E_a^\alpha$ ) vai também aumentando conforme a acidez dos zeólitos aumenta, pois acompanha os valores obtidos para  $\alpha$ .

As entalpias de vaporização ( $\Delta H_{vap}$ ) vão aumentando conforme a acidez dos catalisadores aumenta. Isto acontece porque conforme a acidez do zeólito aumenta, há uma maior percentagem de ligações que se quebram e vão para a fase gasosa.

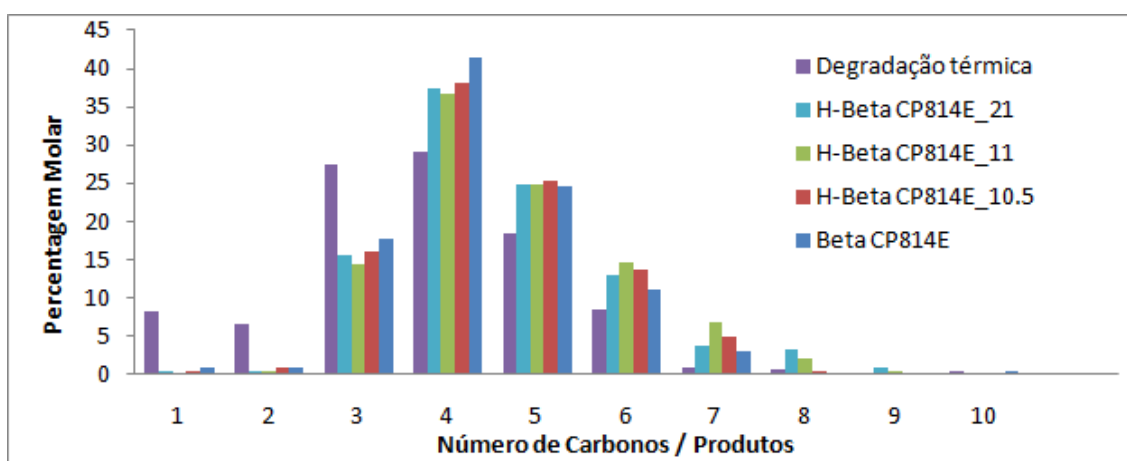
Os valores da capacidade calorífica ( $C_p$ ) estão muito próximos uns dos outros, variando praticamente sempre entre 2-3 J/g.K. Isto indica que não é necessário fornecer grandes quantidades de calor, independentemente da acidez do catalisador e do tipo de polímero utilizado.

### 4.3. Resultados do GC

Após a recolha do gás e da injeção de 100µL desse mesmo gás no GC, obtiveram-se os tempos de retenção para cada produto presente em todas as amostras. Por esses tempos de retenção, foi possível classificar qualitativamente e quantitativamente os produtos presentes no gás recolhido do TGA/DSC.

#### 4.3.1. PEBD 1970C

Para o PEBD 1970C, obtiveram-se os seguintes resultados da análise GC (**Figura 4.22**):



**Figura 4. 22 - Resultados da análise de GC do PEBD 1970C**

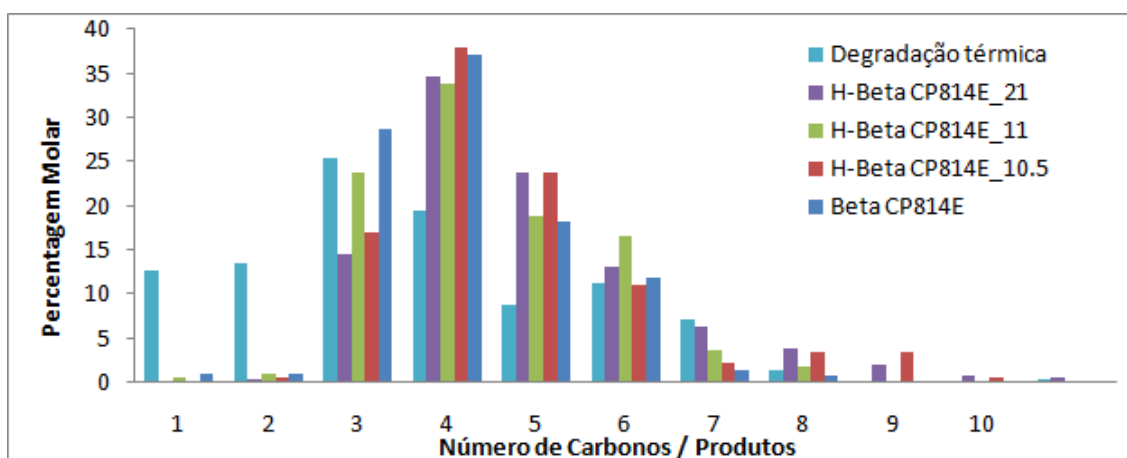
Para esta amostra, obtiveram-se as seguintes razões H/C, O/P e percentagem de aromáticos (**Tabela 4.15**):

**Tabela 4. 15 – Razões H/C e O/P e percentagem de aromáticos obtidos para o PEBD 1970C**

	Deg.térmica	H-Beta CP814E_21	H- Beta CP814E_11	H-Beta CP814E_10.5	Beta CP814E
<b>Razão H/C</b>	2,6	2,1	2,1	2,1	2,1
<b>Razão O/P</b>	2,1	4,2	3,2	4,3	5,6
<b>Arom. (%)</b>	0,3	0,9	0,1	0,7	0,2

#### 4.3.2. PEBD 3235FG

Para o PEBD 3235FG, obtiveram-se os seguintes resultados da análise GC (**Figura 4.23**):



**Figura 4. 23 - Resultados da análise de GC do PEBD 3235FG**

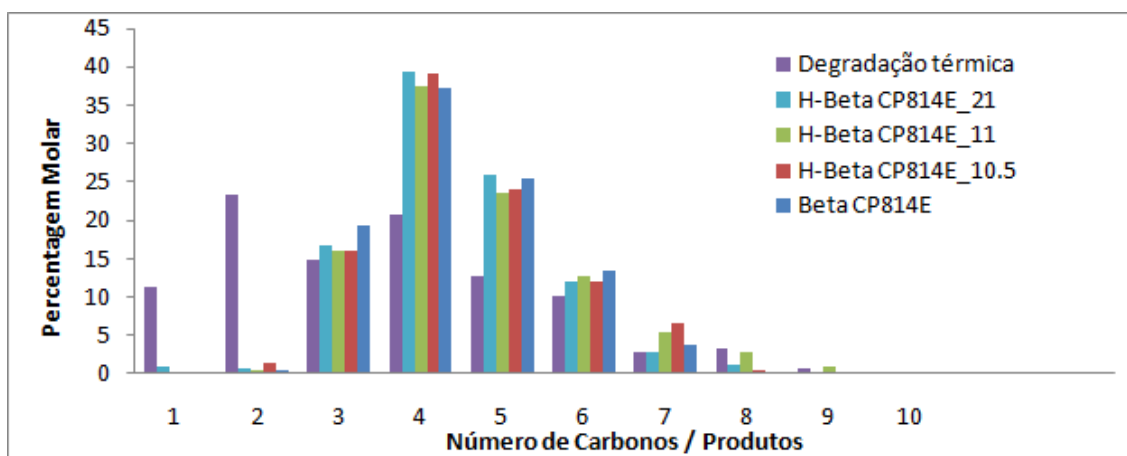
Para esta amostra, obtiveram-se as seguintes razões H/C, O/P e percentagem de aromáticos (**Tabela 4.16**):

**Tabela 4. 16 – Razões H/C e O/P e percentagem de aromáticos obtidos para o PEBD 3235FG**

	Deg.térmica	H-Beta CP814E_21	H- Beta CP814E_11	H-Beta CP814E_10.5	Beta CP814E
<b>Razão H/C</b>	2,2	2,1	2,3	2,1	2,4
<b>Razão O/P</b>	1,1	3,3	0,5	4,9	0,3
<b>Arom. (%)</b>	1,1	1,4	0,0	1,3	0,4

#### 4.3.3. PEBD 2212FA

Para o PEBD 2212FA, obtiveram-se os seguintes resultados da análise GC (**Figura 4.24**):



**Figura 4. 24 - Resultados da análise de GC do PEBD 2212FA**

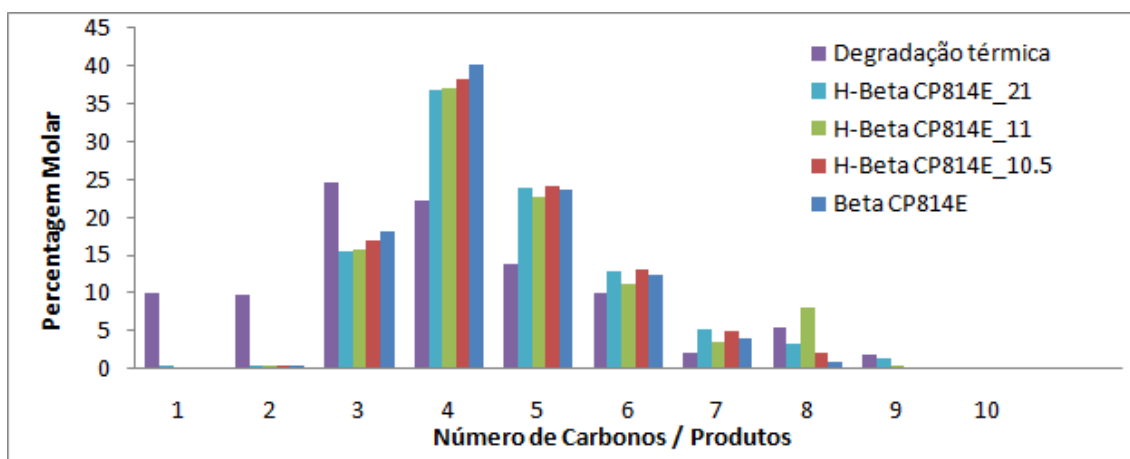
Para esta amostra, obtiveram-se as seguintes razões H/C, O/P e percentagem de aromáticos (**Tabela 4.17**):

**Tabela 4. 17 – Razões H/C e O/P e percentagem de aromáticos obtidos para o PEBD 2212FA**

	Deg.térmica	H-Beta CP814E_21	H- Beta CP814E_11	H-Beta CP814E_10.5	Beta CP814E
<b>Razão H/C</b>	2,2	2,1	2,1	2,1	2,1
<b>Razão O/P</b>	1,9	3,5	3,4	6,3	3,8
<b>Arom. (%)</b>	1,5	0,7	0,5	0,7	0,4

#### 4.3.4. PEBD 2221FG

Para o PEBD 2221FG, obtiveram-se os seguintes resultados da análise GC (**Figura 4.25**):



**Figura 4. 25 - Resultados da análise de GC do PEBD 2221FG**

Para esta amostra, obtiveram-se as seguintes razões H/C, O/P e percentagem de aromáticos (**Tabela 4.18**):

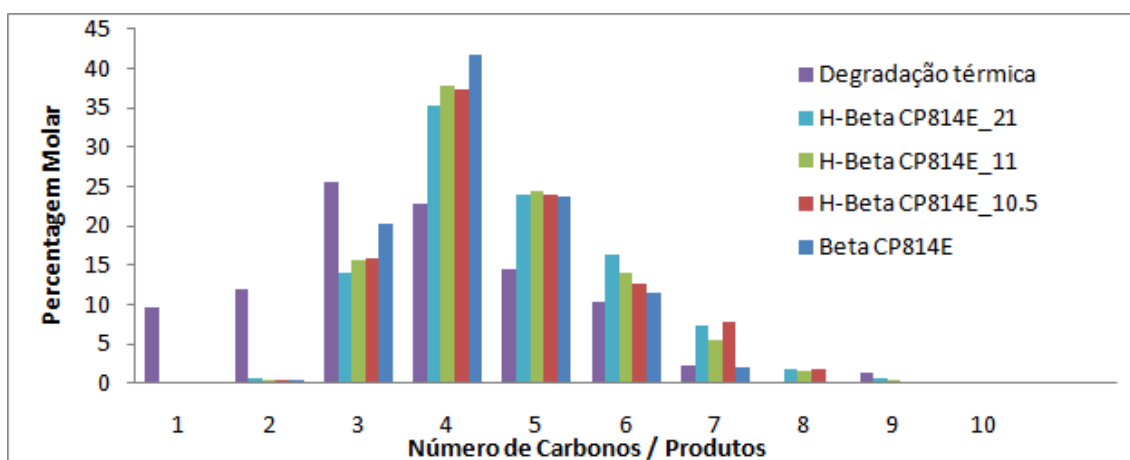
**Tabela 4. 18 – Razões H/C e O/P e percentagem de aromáticos obtidos para o PEBD 2221FG**

	Deg.térmica	H-Beta CP814E_21	H- Beta CP814E_11	H-Beta CP814E_10.5	Beta CP814E
<b>Razão H/C</b>	2,2	2,1	2,0	2,1	2,1
<b>Razão O/P</b>	1,5	3,7	4,3	4,9	5,6
<b>Arom. (%)</b>	2,6	0,4	0,7	0,5	0,8



#### 4.3.5. PEBD 2221F

Para o PEBD 2221F, obtiveram-se os seguintes resultados da análise GC (**Figura 4.26**):



**Figura 4. 26 - Resultados da análise de GC do PEBD 2221F**

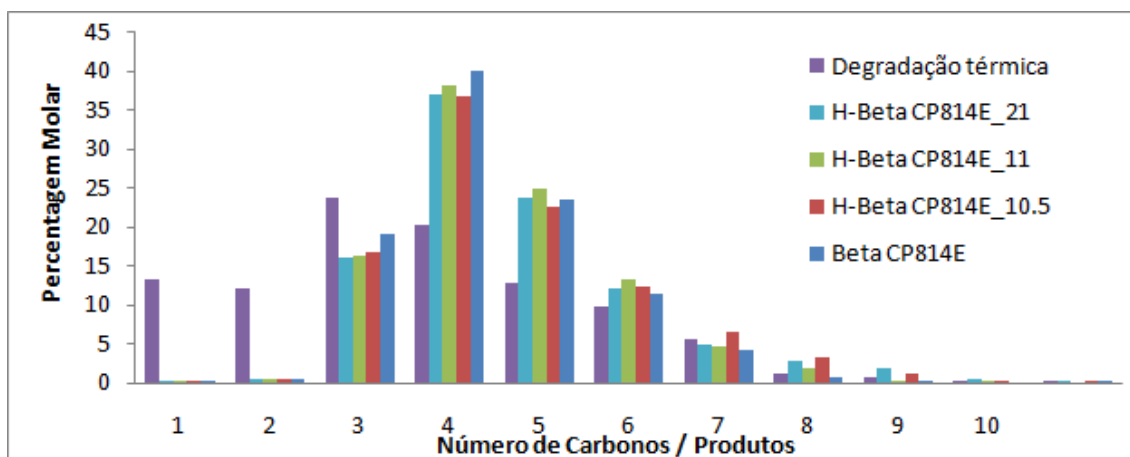
Para esta amostra, obtiveram-se as seguintes razões H/C, O/P e percentagem de aromáticos (**Tabela 4.19**):

**Tabela 4. 19 – Razões H/C e O/P e percentagem de aromáticos obtidos para o PEBD 2221F**

	Deg.térmica	H-Beta CP814E_21	H- Beta CP814E_11	H-Beta CP814E_10.5	Beta CP814E
<b>Razão H/C</b>	2,2	2,1	2,1	2,1	2,1
<b>Razão O/P</b>	1,4	3,1	4,7	3,9	5,4
<b>Arom. (%)</b>	1,4	0,8	0,9	0,8	0,2

#### 4.3.6. PEBD 2203F

Para o PEBD 2203F, obtiveram-se os seguintes resultados da análise GC (**Figura 4.27**):



**Figura 4. 27 - Resultados da análise de GC do PEBD 2203F**

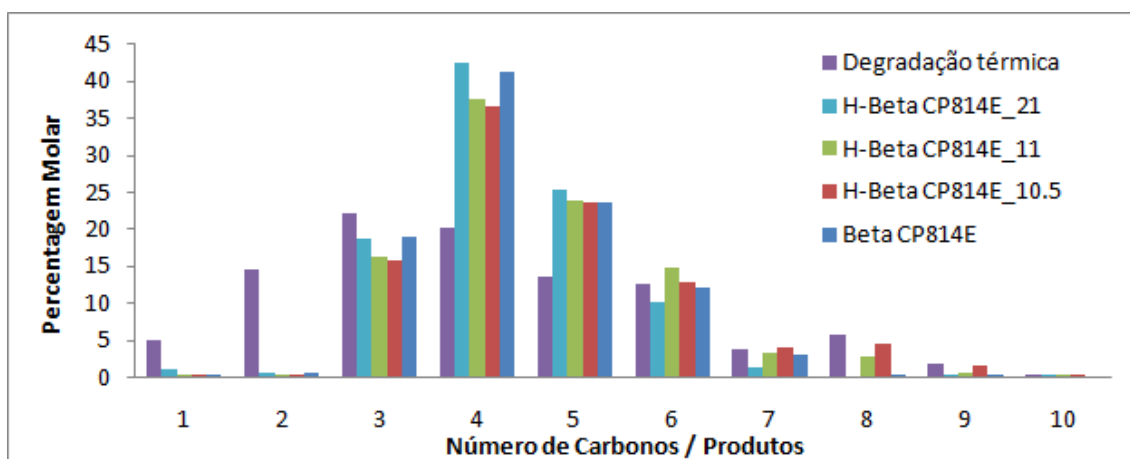
Para esta amostra, obtiveram-se as seguintes razões H/C, O/P e percentagem de aromáticos (**Tabela 4.20**):

**Tabela 4. 20 – Razões H/C e O/P e percentagem de aromáticos obtidos para o PEBD 2203F**

	Deg.térmica	H-Beta CP814E_21	H- Beta CP814E_11	H-Beta CP814E_10.5	Beta CP814E
<b>Razão H/C</b>	2,2	2,1	2,1	2,1	2,1
<b>Razão O/P</b>	1,2	3,9	4,2	3,8	5,2
<b>Arom. (%)</b>	0,9	1,2	0,6	0,8	0,4

#### 4.3.7. PEBD 2203FA

Para o PEBD 2203FA, obtiveram-se os seguintes resultados da análise GC (**Figura 4.28**):



**Figura 4. 28 - Resultados da análise de GC do PEBD 2203FA**

Para esta amostra, obtiveram-se as seguintes razões H/C, O/P e percentagem de aromáticos (**Tabela 4.21**):

**Tabela 4. 21 – Razões H/C e O/P e percentagem de aromáticos obtidos para o PEBD 2203FA**

	Deg.térmica	H-Beta CP814E_21	H- Beta CP814E_11	H-Beta CP814E_10.5	Beta CP814E
<b>Razão H/C</b>	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1
<b>Razão O/P</b>	2,7	4,1	4,0	4,8	4,9
<b>Arom. (%)</b>	4,7	0,4	2,1	1,4	0,4

#### 4.3.8. Discussão

Analisando os gráficos de distribuição dos produtos obtidos, verifica-se que:

- Para a degradação térmica, há predominância de produtos de cadeia carbonada na gama dos  $C_1$ - $C_8$ ;
- Para a degradação catalítica, há predominância de produtos de cadeia carbonada na gama dos  $C_3$ - $C_8$ , particularmente nos produtos  $C_4$

Em relação às razões obtidas nos produtos, verifica-se quase sempre a mesma relação entre valores:

- A razão Hidrogénio/Carbono mantém-se praticamente constante, não se observando alterações entre a degradação térmica e catalítica. Para a degradação térmica, os valores são praticamente todos iguais e na degradação catalítica há pouca variação entre os valores obtidos, razão pela qual posso concluir que a razão Hidrogénio/Carbono é independente da utilização de catalisador e da sua acidez.
- A razão Olefinas/Parafinas é sempre superior a 1, o que significa que a quantidade de olefinas é sempre superior à das parafinas. Com o aumento da acidez dos catalisadores, esta razão aumenta.
- A percentagem molar de compostos aromáticos obtida é quase sempre superior para a degradação térmica do que para a degradação catalítica. A utilização de catalisadores faz com que esta percentagem seja inferior, pois devem ser quebrados durante a reacção.

## 4.4. Caracterização dos Zeólitos

### 4.4.1. TPD-NH<sub>3</sub> - Determinação da força dos centros ácidos

Para determinar a distribuição da força ácida de todas as amostras, foi aplicado o método de desorção a temperatura programada (TPD). Esta técnica tem sido utilizada neste tipo de caracterização e, em particular, a molécula de amónia, por ter um tamanho reduzido e uma basicidade elevada.

O processo de desorção de uma série de centros com energia uniforme segue uma cinética de primeira ordem irreversível, expressa pela seguinte expressão:

—

, onde:

$q_i$  – quantidade de centros que estão ocupados por moléculas de amónia no tempo  $t$

$k_i$  – factor pré-exponencial

$R$  – constante dos gases perfeitos

$T$  – temperatura absoluta

$E_i$  – energia de activação da desorção de amónia desta série de centros. Esta energia é numericamente equivalente à energia de desorção de amónia desses centros.

Devido à existência de diferentes locais e ambientes para cada centro ácido, um zeólito pode ter vários tipos de centros ácidos e diferentes energias de desorção de amónia. Assim, um termograma experimental de desorção de amónia vai consistir na sobreposição de várias curvas de desorção, correspondentes a diferentes centros ácidos que estão presentes na superfície do catalisador.

Para descrever uma curva de TPD, é necessário considerar que a taxa de desorção observável de um sólido corresponde à soma de contribuições de todos os tipos de centro:

—

De modo a simplificar o problema e obter o valor inicial de  $q_i$ , o factor pré-exponencial deve ser um valor conhecido. Este factor pode estar em função da energia de desorção correspondente, como é proposto por Hashimoto [66]:

, onde  $\alpha$  e  $\beta$  são parâmetros que podem ser considerados constantes para a mesma família de zeólitos. Como não há informação dos verdadeiros valores dos parâmetros na literatura, ajustou-se um dos gráficos com estes parâmetros a variar. Depois, utilizaram-se os mesmos valores para todos os zeólitos. Os valores utilizados foram os seguintes (**Tabela 4.22**):

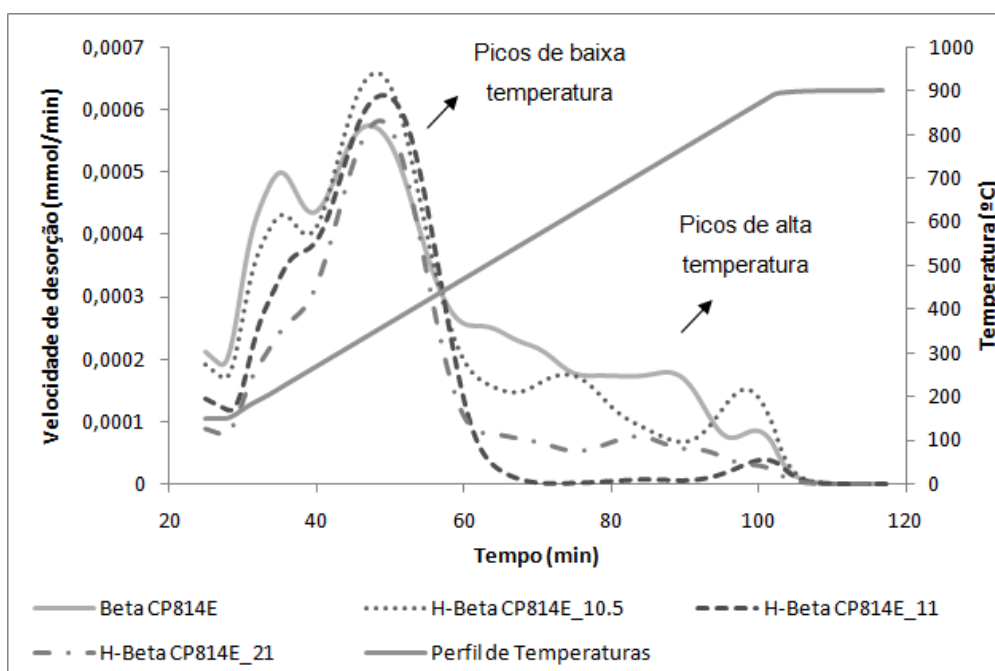
**Tabela 4. 22 - Valores dos parâmetros para aplicação da Equação de Hashimoto**

$\alpha$ (s <sup>-1</sup> )	9,1964
$\beta$ (mol/kJ)	0,0801

#### 4.4.2. Resultados obtidos

Os resultados obtidos da desconvolução das curvas de desorção estão presentes no **Anexo 8.3**.

Na **Figura 4.29** apresentam-se os termogramas de desorção de amônia, para os vários catalisadores:



**Figura 4. 29 - Termogramas obtidos por TPD-NH<sub>3</sub>**

Na **Tabela 4.23** apresentam-se os valores de acidez obtidos na desconvolução para cada catalisador.

**Tabela 4. 23 – Acidez total dos catalisadores utilizados**

	Beta CP814E	H-Beta CP814E_10.5	H-Beta CP814E_11	H-Beta CP814E_21
<b>Acidez total (mmol/mg)</b>	2,74	2,14	1,72	1,65

Os termogramas apresentados no gráfico anterior por TPD-NH<sub>3</sub> representam a quantidade de amônia desorvida em relação ao tempo e à temperatura.

Em todos os casos, observa-se que a baixa temperatura existem picos de desorção mais elevados que a temperaturas mais elevadas. De acordo com a bibliografia, a intensidade dos picos está relacionada com o tipo de centros activos: baixas temperaturas correspondem a centros ácidos fracos e altas temperaturas a centros ácidos fortes [69, 70].

Os centros ácidos fracos correspondem à quantidade de amónia que ficou fisicamente ligada à superfície dos catalisadores (adsorção física). As moléculas interagem por forças fracas que não permitem ligação química - forças de Van der Waals.

Por outro lado, os centros ácidos fortes formam uma ligação química com as moléculas de amónia (adsorção química). Este tipo de ligações só se quebra a altas temperaturas.

Este deslocamento dos picos deve-se ao aumento da acidez dos centros ácidos, atribuído a uma maior actividade dos prótons como consequência da baixa densidade de cargas negativas na rede dos zeólitos. [71, 72].

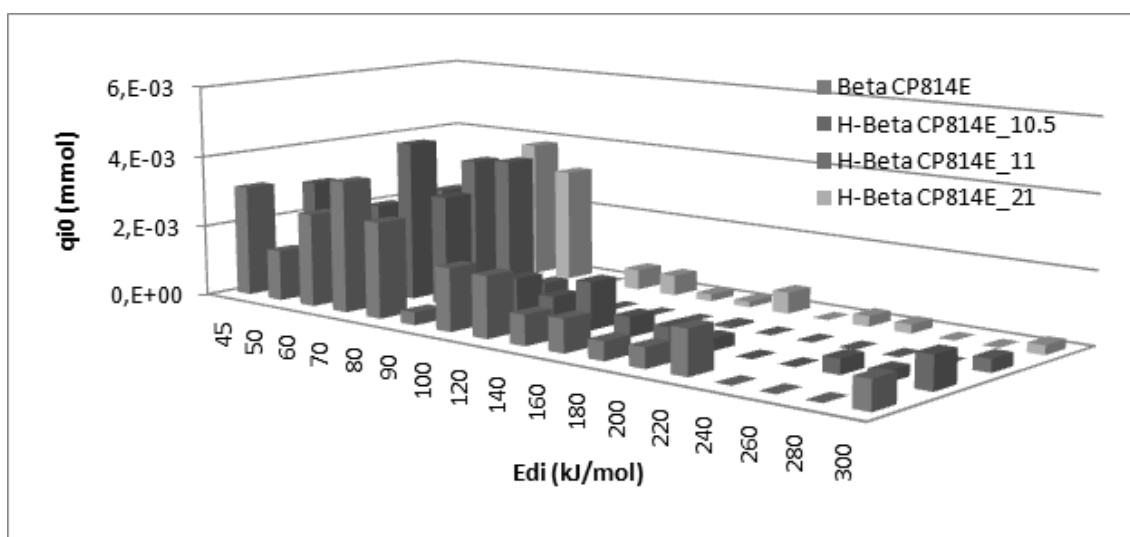
De acordo com a **Tabela 4.23**, verifica-se que o valor da acidez dos zeólitos segue a ordem que se esperava, pois o catalisador Beta CP814E é o que apresenta maior acidez.

Quando se comparam os dois últimos catalisadores, a acidez total é bastante próxima, embora a acidez do catalisador H-Beta CP814E\_11 seja superior.

Na **Tabela 4.24** e na **Figura 4.30** estão representados os valores do número relativo de centros ácidos dos catalisadores:

**Tabela 4. 24 – Número relativo de centros ácidos nos catalisadores utilizados**

Edi (kJ/mol)	Número relativo de centros ácidos (mmol)			
	Beta CP814E	H-Beta CP814E_10.5	H-Beta CP814E_11	H-Beta CP814E_21
45	3,10E-03	2,94E-03	1,90E-03	1,22E-03
50	1,41E-03	8,46E-04	1,05E-03	6,57E-04
60	2,60E-03	2,54E-03	2,68E-03	1,87E-03
70	3,65E-03	4,44E-03	3,67E-03	3,87E-03
80	2,66E-03	3,05E-03	3,78E-03	3,18E-03
90	3,56E-04	5,25E-04	3,82E-04	0,00E+00
100	1,73E-03	1,07E-03	2,05E-04	5,70E-04
120	1,69E-03	7,36E-04	0,00E+00	5,66E-04
140	8,34E-04	1,31E-03	0,00E+00	1,96E-04
160	9,08E-04	5,50E-04	0,00E+00	1,61E-04
180	5,17E-04	4,57E-04	6,64E-05	5,92E-04
200	5,56E-04	3,34E-04	9,24E-06	0,00E+00
220	1,22E-03	6,73E-06	0,00E+00	2,85E-04
240	0,00E+00	2,61E-06	0,00E+00	2,45E-04
260	0,00E+00	4,17E-04	0,00E+00	0,00E+00
280	0,00E+00	3,00E-04	0,00E+00	0,00E+00
300	7,89E-04	9,14E-04	3,60E-04	2,62E-04
TOTAL	2,20E-02	2,04E-02	1,41E-02	1,37E-02



**Figura 4. 30 - Distribuição da força ácida dos centros ácidos dos catalisadores**

Analisando os valores da tabela e do gráfico respectivo, verifica-se que o número total de centros ácidos dos dois catalisadores mais ácidos é significativamente superior aos dos dois menos ácidos. Os valores dos catalisadores menos ácidos estão muito próximos pois têm um grau de acidez semelhante.

#### 4.5. Microscopia electrónica de varrimento (SEM)

As **Figuras 4.31-4.34** representam as análises de SEM dos catalisadores Beta CP814E e H-Beta CP814E\_21:

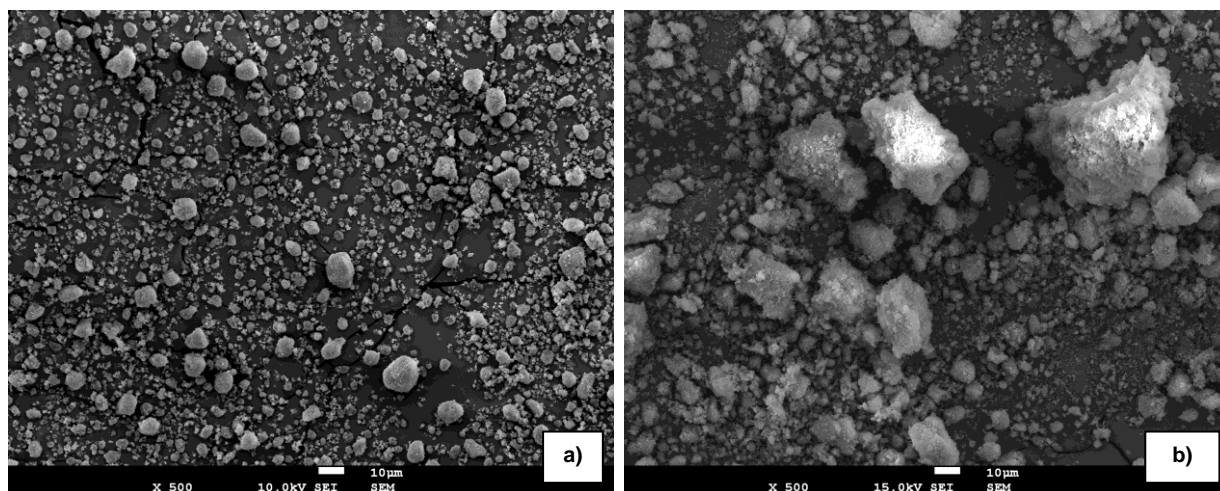


Figura 4. 31 – SEM (ampliação de 500 vezes): a) Beta CP814E; b) H-Beta CP814E\_21

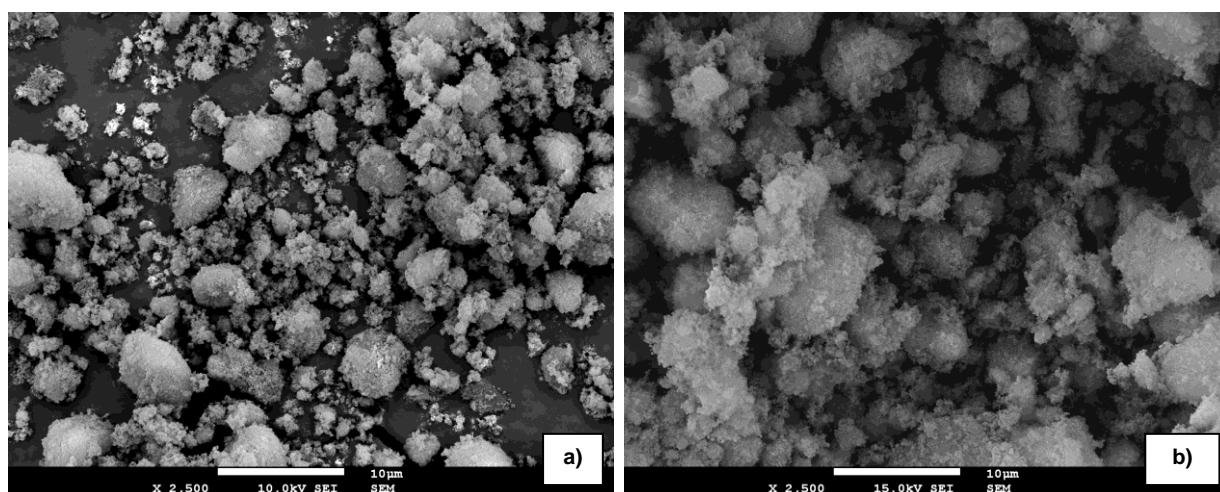


Figura 4. 32 – SEM (ampliação de 2.500 vezes): a) Beta CP814E; b) H-Beta CP814E\_21



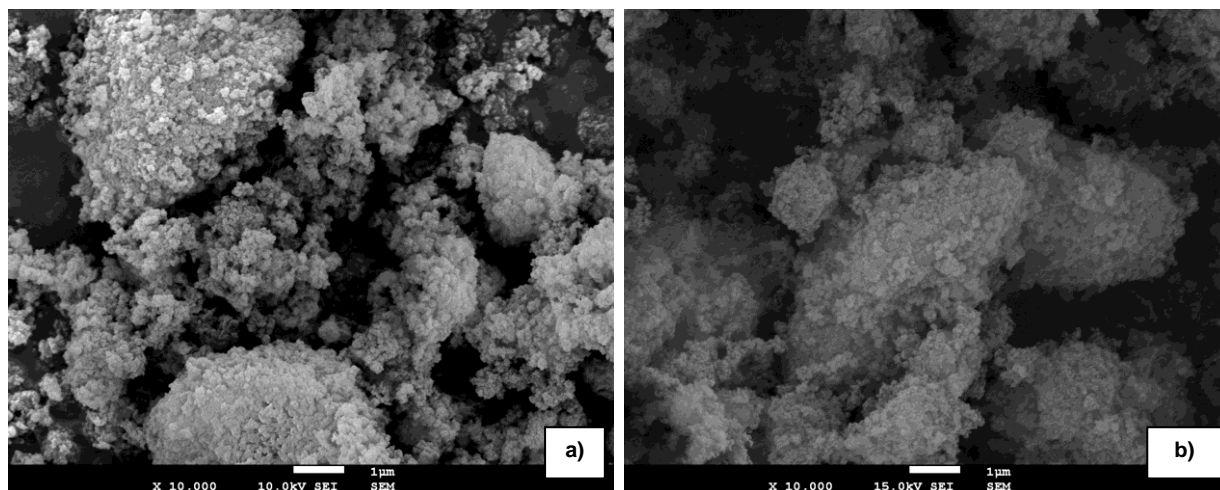


Figura 4. 33 – SEM (ampliação de 10.000 vezes): a) Beta CP814E; b) H-Beta CP814E\_21

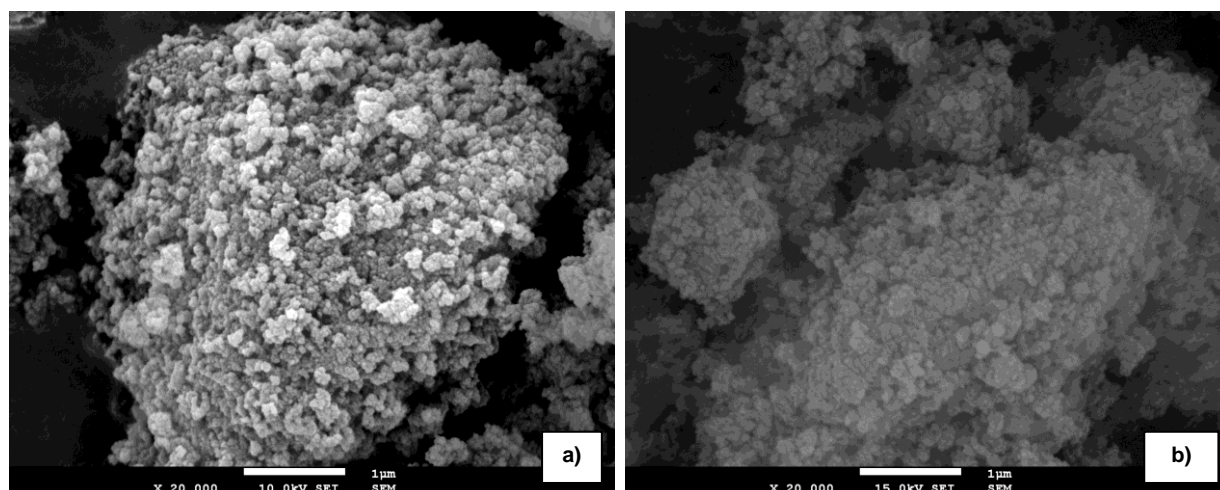


Figura 4. 34 – SEM (ampliação de 20.000 vezes): a) Beta CP814E; b) H-Beta CP814E\_21

Quando se comparam os resultados obtidos por SEM, não há diferenças significativas entre os dois tipos de catalisadores. Analisando as figuras anteriores, verifica-se que há presença de aglomerados de partículas em ambos catalisadores. Estes aglomerados apresentam uma morfologia oval, com um diâmetro entre 1-10  $\mu\text{m}$ .

Assim, conclui-se que o processo de troca iônica não altera nem a morfologia nem o tamanho das partículas dos catalisadores.

#### 4.6. Análise Química dos Zeólitos

A análise química dos zeólitos teve os seguintes resultados (**Tabela 4.25**):

**Tabela 4. 25 – Resultados obtidos por análise química dos zeólitos**

	Beta CP814E	H-Beta CP814E_10.5	H-Beta CP814E_11
<b>Silício (%)</b>	26	26	27
<b>Sódio (%)</b>	<0,04	0,73	0,76
<b>Alumínio (%)</b>	2,6	2,3	2,3

A percentagem de silício não alterou muito com as permutas iónicas. No entanto, a percentagem de sódio aumentou consideravelmente quando comparamos os catalisadores permutados com o zeólito original. Comparando catalisador mais ácido e os dois menos ácidos, verifica-se uma ligeira diminuição da quantidade de alumínio. Este resultado não é previsível, pois não há qualquer perda de alumínio por parte do catalisador mais ácido em nenhum passo experimental. No entanto, justifica-se esta diferença por um qualquer erro que tenha ocorrido durante a análise dos mesmos.

Não se efectuou a análise ao catalisador menos ácido porque só foi permutado depois das amostras terem sido enviadas para análise. No entanto, se tivesse sido analisado no laboratório, a percentagem de sódio deveria aumentar e a de silício e de alumínio deveriam manter-se igual ao do catalisador que lhe deu origem.

## 5. Conclusões

Com a realização deste trabalho, tiram-se várias conclusões muito importantes.

A aplicação do método de TGA/DSC, de cromatografia gasosa e do modelo cinético contribuíram eficazmente para compreender o processo de cracking térmico e catalítico. Permitiram também caracterizar eficazmente os vários polímeros, tanto a nível dos parâmetros cinéticos como na classificação dos produtos obtidos com a degradação.

### ✓ Degradação térmica e catalítica das amostras de PEBD

#### ○ TGA/DSC

Por aplicação deste método, concluiu-se que a utilização de catalisadores aumentou consideravelmente a velocidade de reacção quando comparado com a degradação térmica.

Conclui-se também que a reacção de fusão é independente da acidez dos catalisadores e do tipo de aditivos que estão presentes nas várias amostras, pois os dois passos reaccionais ocorreram da mesma forma para todas as mostras estudadas.

#### ○ Temperaturas de degradação

Por análise das temperaturas de degradação registadas, verificou-se que há uma diminuição bastante acentuada quando se passa da degradação térmica para a catalítica. Conforme a acidez do catalisador aumenta, esta temperatura diminui.

Assim, pode-se concluir que a degradação das amostras está directamente relacionada com a acidez do catalisador utilizado. Conclui-se também que a utilização de catalisadores mais ácidos contribui mais eficazmente para o processo de cracking, pois são necessárias menores temperatura para o processo ocorrer.

Contudo, as temperaturas de degradação não são influenciadas pelos aditivos presentes nas várias amostras estudadas.

#### ○ Desactivação dos catalisadores – formação de coque

As percentagens de coque que se formaram estão de acordo com referências bibliográficas, pois têm uma média de 12% para todos os casos [77]. Com estes valores, conclui-se que o zeólito Beta sofre uma pequena desactivação no final do processo de

cracking. Isto deve-se ao facto do zeólito Beta ser constituído por poros grandes, o que faz com que o crescimento de moléculas de coque seja facilitado. Isto vai provocar uma diminuição na actividade do zeólito. No entanto, pode-se concluir que não há nenhuma relação directa entre a acidez do zeólito e a percentagem de coque formado.

- Parâmetros cinéticos obtidos por aplicação do modelo cinético

Pode-se concluir que, independentemente do polímero utilizado, a tendência é quase sempre a mesma.

Com os resultados obtidos, conclui-se que a presença de catalisadores torna as reacções de degradação dos polímeros mais rápidas, contribuindo para uma melhoria das condições experimentais. Assim, para catalisadores mais ácidos, é necessário fornecer menores energias para a reacção ocorrer.

- GC – Análise de produtos

Por análise dos resultados obtidos por GC, chegou-se á conclusão que a utilização de catalisadores permitiu gerar produtos na gama dos  $C_3$ - $C_8$ .

Em relação às razões obtidas, conclui-se que se obtiveram mais produtos olefínicos que parafínicos, pois as razões deram sempre  $>1$ .

A razão hidrogénio/carbono mudou ligeiramente com a utilização de catalisadores. No entanto, não sofreu grandes alterações com o aumento da acidez, pelo que se conclui que esta razão é independente da acidez do catalisador utilizado.

Em relação à percentagem de produtos aromáticos formados, conclui-se que com a utilização de catalisadores a percentagem diminui, pois deve haver quebras destas moléculas.

✓ **Métodos de caracterização dos zeólitos utilizados**

- TPD-NH<sub>3</sub>

Pela análise das curvas de desconvolução, é possível concluir que existem dois tipos de ligações das moléculas de amónia com os zeólitos. Para todos os casos, conclui-se que as ligações mais fracas existem em maior quantidade, pois são aquelas que mais facilmente se formam.

Pelos resultados também se conclui que à medida que a acidez dos zeólitos aumenta, maior é o número relativo de centros ácidos com energias superiores.

Conclui-se também que o catalisador original, Beta CP814E, é o mais ácido de todos os catalisadores e que, à medida que aumenta a concentração da solução usada na permuta iónica, mais fracos são os catalisadores gerados

Para comprovar estes resultados, seria ideal refazer a mesma permuta de 2M a partir do catalisador original. Contudo, os resultados obtidos fazem todo o sentido e são confirmados por factos teóricos apresentados na introdução.

- Análise SEM

Pela análise feita aos resultados obtidos, conclui-se que as propriedades morfológicas e estruturais não são alteradas com a acidez dos catalisadores. Há presença de aglomerados de partículas com uma morfologia oval, e com um diâmetro entre 1-10  $\mu\text{m}$ .

Este resultado era o esperado, pois o processo de permuta iónica não provoca qualquer tipo de alteração quer a nível estrutural, quer a nível morfológico

- Análise química dos zeólitos

A partir da análise química dos zeólitos, verificou-se que as percentagens de silício não varia muito entre permutas e a quantidade de sódio aumentou com a diminuição da acidez dos zeólitos.

A quantidade de alumínio deveria manter-se constante, mas observa-se uma ligeira diminuição quando se compara o catalisador mais ácido (Beta CP814E) com o H-Beta CP814E\_10.5. Este facto é justificado por um possível erro de análise.

### ✓ **Conclusões finais**

Face aos resultados obtidos para os vários polímeros estudados, conclui-se que a utilização de zeólitos mais ácidos aumenta a velocidade das reacções, favorecendo a formação de produtos na gama  $\text{C}_3\text{-C}_8$ . Conclui-se também que a utilização de catalisadores foi eficaz na quebra de ligações dos polímeros.

Em relação aos aditivos presentes nas várias amostras de PEBD, verificou-se que não houve grandes diferenças nos resultados obtidos para todas as amostras, pois todas seguiram

a mesma tendência e os valores são bastante próximos uns dos outros. Pode-se concluir que a ausência e a presença de um ou vários aditivos não influenciam os resultados finais obtidos pelos métodos aplicados.

No entanto, de entre todas as amostras estudadas escolher-se-ia preferencialmente o PEBD 1970C, sem aditivos. Este polímero é o mais indicado porque além de ter a menor temperatura de degradação (397,3°C), obtiveram-se melhores resultados nos parâmetros cinéticos e uma gama de produtos C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>. Este polímero necessita de menores quantidades de energia e calor para o processo ocorrer, e liberta muita energia através da quebra de ligações.

Face aos resultados obtidos para os quatro catalisadores, escolher-se-ia o mais ácido, o Beta CP814E. Este catalisador foi o que apresentou maior actividade. Além de acelerar as reacções de cracking e degradar os polímeros a temperaturas mais baixas, não é necessário fazer qualquer tipo de permuta iónica com soluções de nitrato de sódio.

## 6. Trabalho futuro

Como trabalhos futuros, seria interessante:

- ✓ Usar diferentes catalisadores (HZSM5, HY, etc), com as mesmas condições de trabalho e com as mesmas amostras;
- ✓ Estudar outros tipos de plásticos, tais como o polipropileno, o poliestireno, o PEAD, entre outros;
- ✓ Estudar amostras com mistura de plásticos;
- ✓ Estudar a degradação de amostras de polietileno dentro de um reactor contínuo ou descontínuo.

Aplicação de zeólitos e outros catalisadores ácidos para a produção de combustíveis líquidos a partir de plásticos recicláveis

---



## 7. Bibliografia

- [1] J.W. Nicholson – *The Chemistry of Polymers*, RSC Publishing, , Inglaterra 2006
- [2] E.F. Lucas, B.G. Soares, E.E.C. Monteiro – *Caracterização de polímeros – Determinação de peso molecular e análise térmica*, Rio de Janeiro, 2001
- [3] A.F. Padilha – *Materiais de Engenharia*, Hemus Livraria, Brasil, 2007
- [4] A..M.S. Antunes – *Sectores da Indústria Química Orgânica*, E-Papers Serviços Editoriais, 2007
- [5] I. M. Ward, J. Sweeney – *An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers*, John Wiley & Sons, Inglaterra, 2004
- [6] *Plastics – The Facts 2010 – An Analysis of European Plastics Production Demand and Recovery for 2009*
- [7] R.M. Ogorkiewicz – *Thermoplastics Effects of Processing*, Plastic Institute, 1969
- [8] C. Vasile, M. Pascu – *Practical Guide to Polyethylene*, Rapra Technology Limited, 2005
- [9] A.J. Peacock, A.R. Calhoun – *Polymer Chemistry: Properties and Applications*, Hanser Gardner Publications, EUA, 2006
- [10] A. Roman – *Transformação do Polietileno – PEBD*, Petroquímica Triunfo, Brasil, 1997
- [11] D. Malpass, *Introduction to Industrial Polyethylene: Properties, catalysts and Processes*, Scrivener Publishing LLC, 2010
- [12] J. Aguado, D.P. Serrano, *Feedstock Recycling of Plastic Wastes*, 1999
- [13] M. Gebauer, U. Hofmann, *Proceedings of Recycle*, 1993
- [14] C. Sofres, *Plastics: A Material of Choice for the 21<sup>st</sup> Century*, 1998
- [15] J. Singer, *Resources Conserve & Recycling*, 1995
- [16] Plastics Recycling Foundation, *Plastics Recycling – A Strategic Vision*, 1989
- [17] Council for Solid Waste Solutions, *From Soda Bottle to Swimming Pool*, 1989
- [18] Council for Solid Waste Solutions, *The Solid Waste Management Problem*, 1989
- [19] C. Sadrmoghheh, G. Scott, E. Setudeh, *Polymers Plastic Technology Engineering*, 1985
- [20] G. Scott, *Recycling of Plastics: A Challenge to the Polymer Industries in Stabilization and Controlled Degradation of Polymers*, Luzerne

- [21] I. Bousted, G.F. Hancock, *Energy and Packaging*, Ellis Horwood Publishers
- [22] M. Heyde, *Polym. Deg, Stab.*, 1998
- [23] <http://www.ava.gov.sg/>
- [24] H. Rinehart, H. Winston, *Hold Chemistry*, Florida, 2006
- [25] D. Breck, *Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry and Use*, Nova Iorque,
- [26] J.M. Thomas, W.J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, 1997
- [27] M. Guisnet, F.R. Ribeiro, *Zeólitos – Um nanomundo ao serviço da catálise*, Fundação Calouste Gulbenkian, 2004
- [28] M. Guisnet, F.R. Ribeiro, *Catálise Heterogénea*, Fundação Calouste Gulbenkian, 2007
- [29] G. Bagnasco, *Improving the Selectivity on FNH3 TPD Measurements*, J. Catal, 1996
- [30] G. Juttu, *Modified Microporous Aluminosilicates as Novel Solid Acid Catalysis*, Universidade de Delaware, 2001
- [31] C. Costa, P. Dzikh, J. Lopes, F. Lemos, F.R. Ribeiro, Activity Acidity Relationship in Zeolite ZSM-5 – Application of Brønsted-type equation, 2000
- [32] R. Barrer, *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, Londres, 1982
- [33] S. Charles, *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*, McGraw-Hill, 1991
- [34] M. Guisnet, P. Magnoux, *Stud. Surf. Sci. Catal*, 1994
- [35] M. Guisnet, P. Magnoux, D. Martin, *Stud. Surf. Catal.*, 1997
- [36] M. Guisnet, P. Magnoux, *Catalysis Today*, 1997
- [37] J. Brandrup, *Recycling and Recovery of Plastics*, 1996
- [38] A. Coelho, Thesis: *Applications of Zeolites and Others Acid Catalysts for Liquid Fuels Production From Recyclable Plastics*; Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2008
- [39] S. Moldoveanu, *Analytical Pyrolysis of Synthetic Polymers*, 2005
- [40] G.A. Olah, A. Goepfert, G.K.S. Prakash, *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*, 2009
- [41] C. David, *Thermal Degradation of Polymers*, Elsevier, Amsterdam, 1974
- [42] H. Bockhorn, A. Hornung, U. Hornung, *Mechanisms and Kinetics of Thermal Decomposition of Plastics from Isothermal and Dynamic Measurements*, 1999
- [43] A. Holmstrom, E.M. Sorvik, *Polym. Sci. Symp.*, 1976

- [44] R.Wadlinger, G. Kerr, E. Rosinski, Synthesis Zeolite Beta, E.U.A.
- [45] W. Meier, D. Olson, C. Boerlocher, Atlas of Zeolite Structure Types, Amesterdam, 1996
- [46] M. Treacy, J. Higgins, R- Ballmoos, Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites, Amsterdam, Elsevier, 1996
- [47] J. Higgins, R. la Pierre, J. Schlenker, A. Rohrman, J. Wood, G. Kerr, W. Rohrbaugh, The Framework Topology of Zeolite Beta, 1998
- [48] J. Jansen, E. Creighton, S. Njo, H. Koningsveid, H. Bekkum, On the Remarkable Behavior of Zeolite Beta in Acid Catalysis, 1997
- [49] G. Price, <http://www.personal.utulsa.edu/~geoffrey-price/zeolite>, 2008
- [50] J. Aguilar, A. Corma, F. Melo, E. Sastre, Alkylation of Biphenyl with Propylene using Acid Catalysts, 2000
- [51] N. Casagrande, I. Storaro, M. Lenarda, R. Ganzerla, Highly Selective Friedel-Crafts Acylation of 2-Metoxynaphtane Catalysed By H-Beta Zeolite, 2000
- [52] R. Absil, G.H. Hatzikos, Hydrocarbon Conversion Process Using Zeolite Beta Catalysts, E.U.A., 1998
- [53] A. Corma, J. Climents, H. Garcia, J. Primo, Design of Synthetic Zeolites as Catalysts in Organic Reactions, Acylation of Anisole by Acyl Chlorides or Carboxylic Acids over Acid Zeolites, 1989
- [54] P.J. Baugh, Gas Chromatography: A Practical Approach, Oxford University Press, 2002
- [55] B. Stuart, E. Prichard, Practical Laboratory Skills Training Guides: Gas Chromatography, 2003
- [56] M. Niwa, N. Katada, K. Okumira, Characterization and Design of Zeolite Catalysts: Solid Acidity, Shape Selectivity and Loading Properties, Springer, 2010
- [57] G.T. Kerr, A.W. Chester, Termochimica Acta, 1971
- [58] F. Gaillard, M. Abdat, J.P. Joly, A. Perrard, Appl. Surf. Sci, 2004
- [59] H.G. Karge, V. Dondur, J. Weitkamp, J. Phys. Chem, 1991
- [60] D.J. Parrillo, A.T. Adamo, G.T. Kokotailo, R.J. Gorte, Appl Catal. 1997
- [61] A. Auroux, Y.S. Jin, J.C. Védrine, L. Benoist, Appl Catal., 1988
- [62] K. Koch, B. Hunger, O. Klepel, M. Heuchel, J. Catal., 1997
- [63] C. Costa, J.M. Lopes, F. Lemos, F.R. Ribeiro, Catal. Letters, 1997

- [64] C. Costa, J.M. Lopes, F. Lemos, F.R. Ribeiro, J. Mol. Catal. A: Chem, 1999
- [65] C. Costa, I.P. Dzikh, J.M. Lopes, F. Lemos, F.R. Ribeiro, J. Mol. Catal. A:Chem, 2000
- [66] K. Hashimoto, T. Masuda, T. Mori, Stud. Surf. Sci. Catal., 1986
- [67] A. Marcilla, A. Gomés-Siurana, F. Valdés, *Catalytic Pyrolysis of LDPE over H-Beta and HZSM-5 zeolites in dynamic conditions: Study of the Evolution of the process*, Espanha, 2006
- [68] A. Coelho, I.M. Fonseca, I. Matos, M.M. Marques, Ana M. Botelho do Rego, M.A.N.D.A. Lemos, F. Lemos, "Catalytic degradation of low and high density polyethylenes using ethylene polymerization catalysts Kinetic studies using simultaneous TG\_DSC analysis", 2009
- [69] K. Tao, W. Li, X. Qi, *Effect of Modified Industrial Zeolite Beta on one-step Catalytic Hidration of Propene to Isopropanol*, 1996
- [70] A.M. Camiloti, S.L. Janh, N.D. Velasco, L.F. Moura, D. Cardoso, *Acidity of Beta zeolite determined by TPD of ammonia and ethylbenzene disproportionation*, 1999
- [71] G. Bagnasco, *Improving the Selectivity of NH<sub>3</sub> TPD measurements*, 1996
- [72] S.G. Hedge, R. Kumar, R.N. Bhat, P. Ratnasamy, *Characterization of the acidity of Zeolite Beta by Ftir Spectroscopy and TPD of NH<sub>3</sub>*, 1989
- [73] M.A. Gambor, A. Corma, J. Perez-Pariente, *Zeolites* 13, 1993
- [74] S.L. Jahn, P.A.P. Nascente, D. Cardoso, *Zeolites* 19, 1997
- [75] M. Mazak, *Modified Zeolite Beta as Catalysts in Friedel-Crafts Alkylation of resorcinol*, Universiti Teknologi Malaysa, 2006
- [76] N.M. Martins, *A Microscopia Electrónica de Varrimento na Caracterização de materiais*

## 8. Anexos

### 8.1. Ficha de Segurança do Zeólito Beta CP814E

<b>ZEOLYST</b> INTERNATIONAL	<b>MSDS</b> MATERIAL SAFETY DATA SHEET
---------------------------------	---

---

Trade Name: CP814E  
ZEOLITE AMMONIUM BETA POWDER  
Date Prepared: 03/13/06

Page: 1 of 4

---

#### 1. CHEMICAL PRODUCT AND COMPANY IDENTIFICATION

Product name:	CP814E
Product description:	ZEOLITE AMMONIUM BETA POWDER
Manufacturer:	Zeolyst International P. O. Box 830 Valley Forge, PA 19482 USA
Telephone:	610-651-4200
In case of emergency call:	610-651-4200
For transportation emergency Call CHEMTREC:	800-424-9300

---

#### 2. COMPOSITION/INFORMATION ON INGREDIENTS

Chemical and Common Name	CAS Registry Number	Wt. %	OSHA PEL	ACGIH TLV
Zeolite	1318-02-1	100%	15mg/m <sup>3</sup> total dust 5mg/m <sup>3</sup> respirable (Particulates Not Otherwise Regulated)	10 mg/m <sup>3</sup> 3 mg/m <sup>3</sup> respirable

---

#### 3. HAZARDS IDENTIFICATION

Emergency Overview:	White, odorless, powder. Causes respiratory irritation. May cause skin and eye irritation. Ammonia released on contact with strong bases. Noncombustible. Ammonia or nitrogen oxides may be released at high temperatures.
Eye contact:	May cause abrasion or irritation.
Skin contact:	Prolonged or repeated contact may dry skin and cause irritation.
Inhalation:	Causes irritation.
Ingestion:	No known hazards. Inedible.
Chronic hazards:	No known hazards.
Physical hazards:	Absorbs water from air and fluids. Generates heat when it absorbs water.

---

#### 4. FIRST AID MEASURES

Eye:	In case of contact, immediately flush eyes with plenty of water for at least 15 minutes. Get medical attention if irritation persists.
Skin:	In case of contact, immediately flush skin with plenty of water. Remove contaminated clothing and shoes. Get medical attention if irritation develops.

---

**Trade Name:** CP814E  
**ZEOLITE AMMONIUM BETA POWDER**

**Date Prepared:** 03/13/06

**Page:** 2 of 4

---

**Inhalation:** and persists. Wash clothing before reuse. Thoroughly clean shoes before reuse.  
Remove to fresh air. If not breathing, give artificial respiration. If breathing is difficult, give oxygen. Get medical attention.

**Ingestion:** Not applicable.

---

#### **5. FIRE FIGHTING MEASURES**

**Flammable limits:** This material is noncombustible.

**Extinguishing Media:** This material is compatible with all extinguishing media.

**Hazards to fire-fighters:** Ammonia or nitrogen oxides may be released at high temperatures.

**Fire-fighting equipment:** The following protective equipment for fire fighters is recommended when this material is present in the area of a fire: self-contained breathing apparatus (SCBA), chemical goggles, body-covering protective clothing, chemical resistant gloves, and rubber boots.

---

#### **6. ACCIDENTAL RELEASE MEASURES**

**Personal protection:** Wear safety goggles, body-covering protective clothing, chemical resistant gloves, and rubber boots, NIOSH-approved dust respirator where dust occurs. See section 8.

**Environmental Hazards:** Sinks in water. No known environmental hazards.

**Small spill cleanup:** Carefully shovel or sweep up spilled material and place in suitable container. Avoid generating dust. Use appropriate Personal Protective Equipment (PPE). See section 8.

**Large spill cleanup:** Keep unnecessary people away; isolate hazard area and deny entry. Do not touch or walk through spilled material. Carefully shovel or sweep up spilled material and place in suitable container. Avoid generating dust. Use appropriate Personal Protective Equipment (PPE). See section 8.

**CERCLA RQ:** There is no CERCLA Reportable Quantity for this material. If a spill goes off site, notification of state and local authorities is recommended.

---

#### **7. HANDLING AND STORAGE**

**Handling:** Avoid contact with eyes, skin and clothing. Avoid breathing dust. Keep container closed. Promptly clean up spills. Wash thoroughly after handling.

**Storage:** Keep containers closed. Store separated from strong bases in original containers or clean metal, plastic, or fiber containers.

---

#### **8. EXPOSURE CONTROLS/PERSONAL PROTECTION**

---

*Trade Name:* CP814E  
ZEOLITE AMMONIUM BETA POWDER  
*Date Prepared:* 03/13/06

Page:3 of 4

---

*Engineering controls:* Use with adequate ventilation. Safety shower and eyewash fountain should be within direct access.  
*Respiratory protection:* Use a NIOSH-approved dust respirator where dust occurs. Observe OSHA regulations for respirator use (29 C.F.R. §1910.134)  
*Skin protection:* Wear body-covering protective clothing and gloves.  
*Eye protection:* Wear safety goggles.

---

#### **9. PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES**

---

*Appearance:* White powder.  
*Odor:* Odorless.  
*pH:* Not applicable.  
*Specific Gravity:* >1.  
*Solubility in water:* Negligible.

---

#### **10. STABILITY AND REACTIVITY**

---

*Stability:* This material is stable.  
*Conditions to avoid:* None.  
*Materials to avoid:* Ammonia may be released on contact with strong bases.  
*Hazardous decomposition products:* Ammonia, nitrogen oxides.

---

#### **11. TOXICOLOGICAL INFORMATION**

---

*Acute Data:* When tested for primary irritation potential, similar materials caused mild eye irritation and were non-irritating to the skin. Human experience with similar materials indicates that prolonged or repeated contact may dry skin and cause irritation.  
This material has not been tested for acute inhalation toxicity. It contains fine particles which can cause respiratory irritation.  
The acute oral toxicity of this material has not been tested. There are currently no reports of human toxicity for ingested zeolite.  
*Subchronic Data:* This material has not been tested for subchronic toxicity potential.  
*Special Studies:* This material has not been tested for chronic inhalation toxicity. Zeolite Beta is not listed by NTP, IARC, or OSHA as a carcinogen.

---

---

*Trade Name:* CP814E  
ZEOLITE AMMONIUM BETA POWDER  
*Date Prepared:* 03/13/06

---

Page:4 of 4

---

## **12. ECOLOGICAL INFORMATION**

*Eco toxicity:* This material has not been tested for ecotoxicity potential. There are presently no known reports of adverse environmental effects.  
*Environmental Fate:* Does not bioconcentrate in animals.  
*Physical/Chemical:* Sinks in water.

---

## **13. DISPOSAL CONSIDERATIONS**

*Classification:* This material is not RCRA Hazardous waste.  
*Disposal Method:* Dispose in accordance with federal, state and local regulations.

---

## **14. TRANSPORT INFORMATION**

*DOT UN Status:* This material is not regulated hazardous material for transportation.

---

## **15. REGULATORY INFORMATION**

*CERCLA:* See section 6.  
*SARA TITLE III:* This material is not a listed Toxic Chemical subject to the reporting requirements of SARA Title III §313 and 40 C.F.R. Part 372. Hazard Categories under SARA Title III §§311/312: Acute.  
*TSCA:* All ingredients of this material are listed on the TSCA inventory.

---

## **16. OTHER INFORMATION**

*Prepared by:* John G. Blumberg  
*Supersedes revision of:* 09/01/04

THE INFORMATION ON THIS SAFETY DATA SHEET IS BELIEVED TO BE ACCURATE AND IT IS THE BEST INFORMATION AVAILABLE TO ZEOLYST INTERNATIONAL. THIS DOCUMENT IS INTENDED ONLY AS A GUIDE TO THE APPROPRIATE PRECAUTIONS FOR HANDLING A CHEMICAL BY A PERSON TRAINED IN CHEMICAL HANDLING. ZEOLYST INTERNATIONAL MAKES NO WARRANTY OF MERCHANTABILITY OR ANY OTHER WARRANTY, EXPRESS OR IMPLIED WITH RESPECT TO SUCH INFORMATION OR THE PRODUCT TO WHICH IT RELATES, AND WE ASSUME NO LIABILITY RESULTING FROM THE USE OR HANDLING OF THE PRODUCT TO WHICH THIS SAFETY DATA SHEET RELATES. USERS AND HANDLERS OF THIS PRODUCT SHOULD MAKE THEIR OWN INVESTIGATIONS TO DETERMINE THE SUITABILITY OF THE INFORMATION PROVIDED HEREIN FOR THEIR OWN PURPOSES.



## 8.2. Tempos de retenção do GC

**Tabela 8. 1 – Tempos de retenção**

Produto	Tempo de retenção	Nº de Carbonos
P1	1,60	1
P2	1,69	2
O2	1,72	2
P3	1,90	3
O3	2,10	3
iP4	2,50	4
nP4	2,90	4
tO4	3,70	4
iO4	3,94	4
cO4	4,40	4
iP5	5,20	5
iP5	5,20	5
nP5	5,50	5
O5	6,00	5
P6	7,80	6
O6	9,30	6
P7	11,00	7
O7	12,10	7
B (A6)	12,60	6
P8	12,90	8
O8	14,50	8
T (A7)	15,10	7
P9	15,40	9
O9	16,80	9
EB (A8)	17,08	8
mX (A8)	17,20	8
pX (A8)	17,35	8
oX (A8)	17,90	8
P10	18,10	10
O10	19,00	10
TMB (A10)	19,35	10
A9	20,00	9
P11	21,50	11
P12	23,00	12
O12	25,00	12

### 8.3. Curvas de desconvolução

As curvas de desconvolução obtidas são as seguintes:

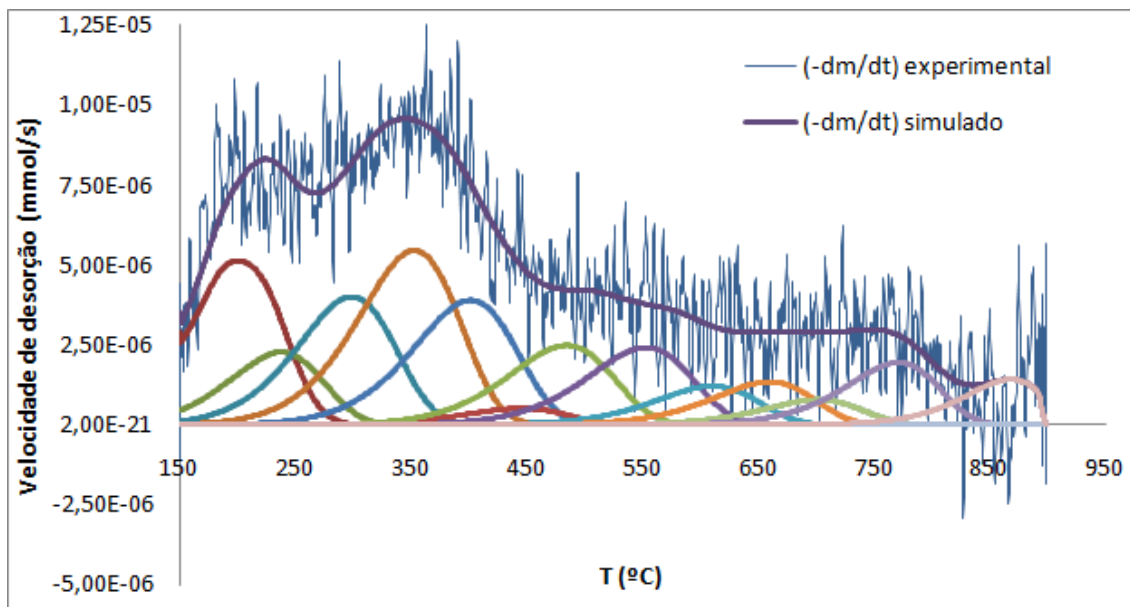


Figura 8. 1 - Desconvolução dos resultados de TPD para o zeólito Beta CP814E

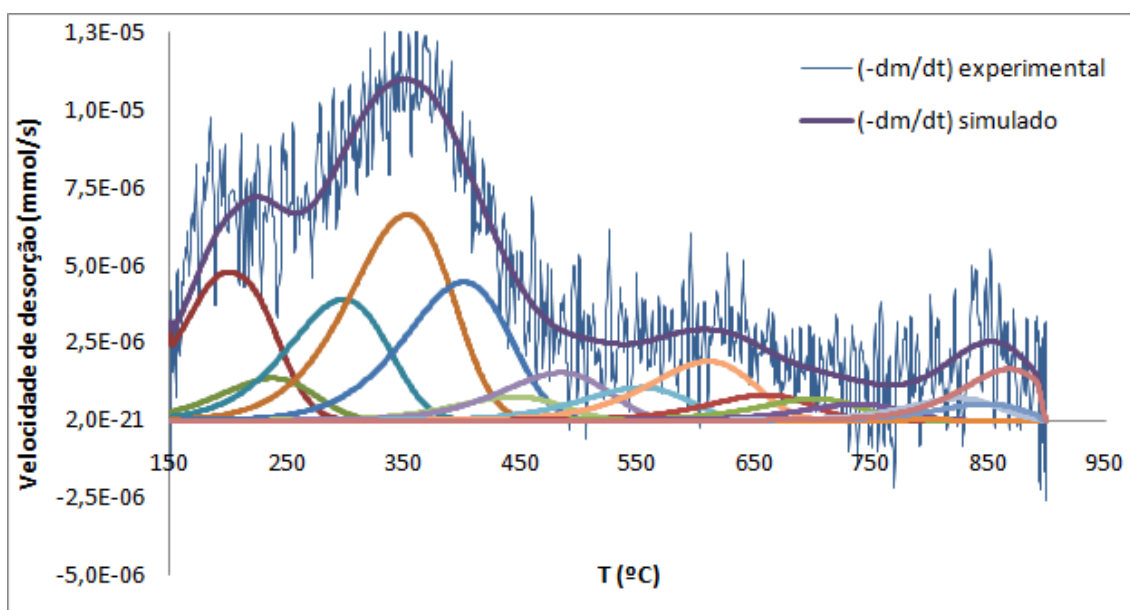


Figura 8. 2 - Desconvolução dos resultados de TPD para o zeólito H-Beta CP814E\_10.5

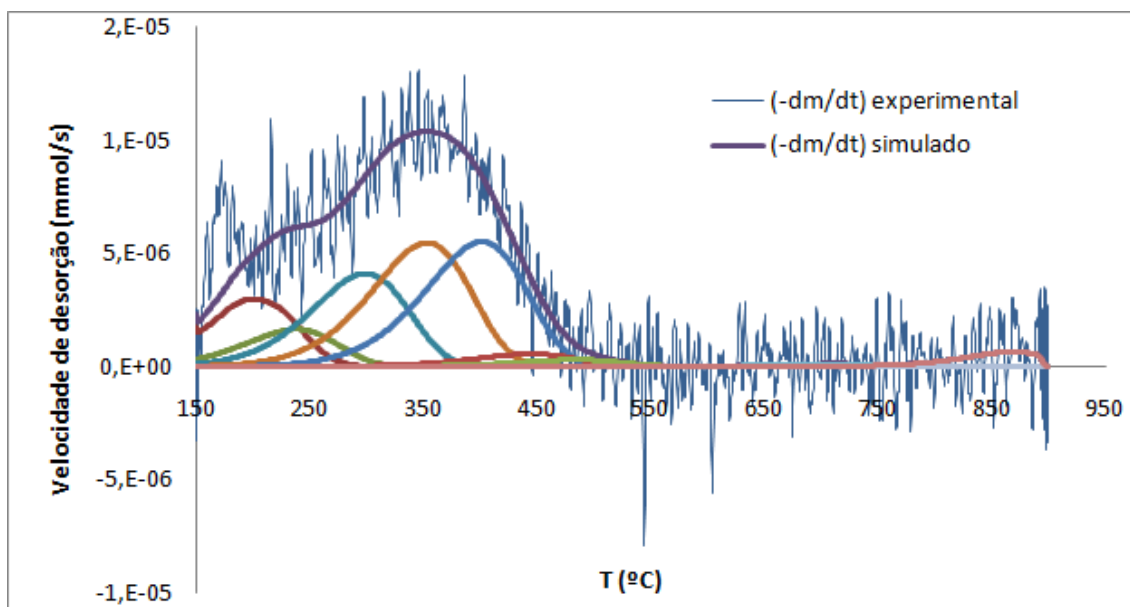


Figura 8. 3 - Desconvolução dos resultados de TPD para o zeólito H-Beta CP814E\_11

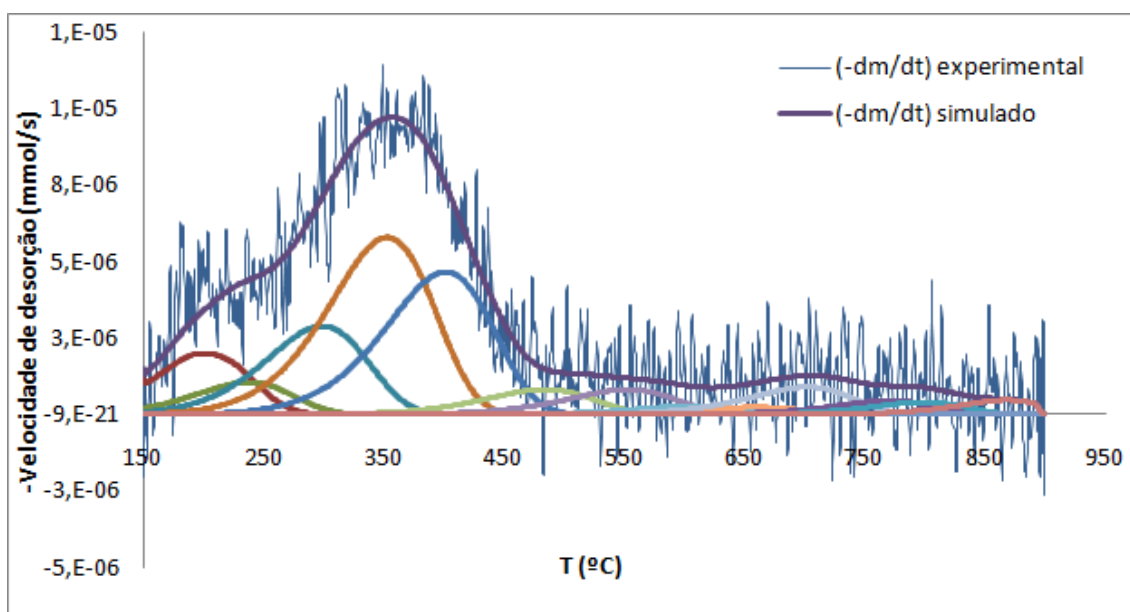


Figura 8. 4 - Desconvolução dos resultados de TPD para o zeólito H-Beta CP814E\_21